

(11)Publication number : 2003-313446

(43)Date of publication of application : 06.11.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/14  
A61F 5/44  
A61F 13/53  
A61L 15/60  
C08K 5/1525

(21)Application number : 2002-116192

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.2002

(72)Inventor : IKEUCHI HIROYUKI  
NAKAJIMA YASUHISA

(54) WATER ABSORBENT HAVING MAIN COMPONENT OF HIGHLY WATER ABSORPTIVE RESIN WITH CROSSLINKING STRUCTURE, METHOD FOR MANUFACTURING IT, AND MEDICAL SUPPLY USING THIS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing at a low temperature and for a short time a water absorbent which is excellent in absorptive characteristics such as the balance of a water absorption under no pressure and a water absorption under pressure and which is excellent in safety.

SOLUTION: The water absorbents are each such one that a highly water absorptive resin (a) is blended with an oxetane compound (b) and a water-soluble additive (c) indicating acidity in water; such another one that a highly water absorptive resin (a) is blended with an oxetane compound (b) and the second crosslinker (d) having a structure different from that of the above oxetane compound; and such still another one that a highly water absorptive resin (a) is blended with an oxetane compound (b) and a compound (e) which is different from the above oxetane compound and has at least one hydroxy group.

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a water absorption agent which is a manufacturing method of a water absorption agent which uses as the main ingredients a water-absorbing resin which has the structure of cross linkage, and is characterized by mixing a water-soluble additive agent (c) in which acidity is shown by an oxetane compound (b) and underwater to a water-absorbing resin (a).

[Claim 2]A manufacturing method of a water absorption agent which is a manufacturing method of a water absorption agent which uses as the main ingredients a water-absorbing resin which has the structure of cross linkage, and is characterized by mixing the 2nd cross linking agent (d) of a different structure from an oxetane compound (b) and said oxetane compound to a water-absorbing resin (a).

[Claim 3]A manufacturing method of a water absorption agent which is a manufacturing method of a water absorption agent which uses as the main ingredients a water-absorbing resin which has the structure of cross linkage, and is characterized by mixing an oxetane compound (b) and a compound (e) which has at least one different hydroxyl group from said oxetane compound to a water-absorbing resin (a).

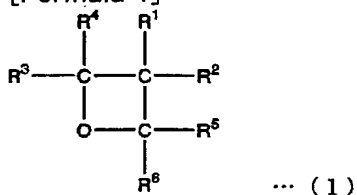
[Claim 4]The manufacturing method according to claim 1 whose underwater pH solubility of this water-soluble additive agent (c) is 0.1g or more to the water 100g, and is five or less.

[Claim 5]A manufacturing method of the water absorption agent according to claim 1 or 4, wherein this water-soluble additive agent (c) is at least one sort chosen from acid salt of inorganic acid, organic acid, and polyacid.

[Claim 6]The manufacturing method according to claim 2 in which this 2nd cross linking agent (d) is polyvalent metallic salt and/or polyhydric alcohol.

[Claim 7]A manufacturing method of the water absorption agent according to claim 1 in which this oxetane compound (b) is an oxetane compound expressed with the following structural formula (1).

[Formula 1]



(R<sup>1</sup> in a formula, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, and R<sup>6</sup> express a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkenyl group, an aromatic group, a halogen group, a substituted alkyl group, a substitution alkenyl group, or a substitution aromatic group separately.)

[Claim 8]After mixing one or more sorts of compounds chosen from a compound (e) in which an oxetane compound (b), this water-soluble additive agent (c), this 2nd cross linking agent (d), and this few \*\*\*\* have one hydroxyl group to a water-absorbing resin (a), A manufacturing method of the water absorption agent according to claim 1 to 3 heat-treating at further 100-230 \*\*.

[Claim 9]A water absorption agent manufacturing by a method according to any one of claims 1 to 8.

[Claim 10]It is a water absorption agent which uses as the main ingredients a water-absorbing resin which is obtained by processing a water-absorbing resin with an oxetane compound, and has the structure of cross linkage, and an unreacted oxetane compound which remains in a water absorption agent is 100 ppm or less, And/or, a water absorption agent, wherein conversion of an oxetane compound is not less than 80%.

[Claim 11]Stools, urine, or hygienic goods for absorption of blood containing the water absorption agent according to claim 9 or 10.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of a water absorption agent, and a water absorption agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the water-absorbing resin (water absorption agent) is broadly used for absorptivity articles, such as a disposable diaper, a sanitary napkin, what is called incontinentia putt, for the purpose of making body fluid absorb as the component.

[0003] Such a water-absorbing resin is indicated to Japanese Industrial Standard (JIS) K7223-1996, for example, and is already publicly known.

[0004] As the above-mentioned water-absorbing resin, for example A polyacrylic acid partial neutralized substance bridging body, The hydrolyzates of the hydrolyzate of a starch-acrylic acid graft polymer, a vinyl acetate acrylic ester copolymer saponification thing, an acrylonitrile copolymer, or an acrylamide copolymer or these bridging bodies, the bridging body of the cationic monomer, etc. are known.

[0005] As the characteristic with which the above-mentioned water-absorbing resin should be provided, the outstanding coefficient of water absorption and water absorption speed at the time of touching aqueous liquids, such as body fluid, conventionally, the gel strength, the suction force that sucks up water from the substrate having contained the aqueous liquid, etc. have recited. And when it has two or more these characteristics conventionally and is used for absorptivity articles, such as a disposable diaper and a sanitary napkin, the water-absorbing resin (water absorption agent) which shows the outstanding performance (absorption feature) is proposed variously.

[0006] For example, the art which constructs a bridge in the neighborhood of the surface of a water-absorbing resin by making absorption features, such as non-energized lower water absorption magnification of a water-absorbing resin and bottom water absorption magnification of application of pressure, into the method of improving with sufficient balance is known, and various methods are indicated until now. the method (JP,S58-180233,A.) of using polyhydric alcohol as the example JP,S61-16903,A, a multivalent glycidyl compound, a multivalent aziridine compound, How (JP,S59-189103,A) to use a polyhydric amine compound and a multivalent isocyanate compound, How (JP,S52-117393,A) to use griot KISHISARU, the method (JP,S51-136588,A and JP,S61-257235,A.) of using polyvalent metal the method (JP,S61-211305,A.) of using JP,S62-7745,A and a silane coupling agent JP,S61-252212,A, JP,S61-264006,A, How (the Germany patent No. 4020780 gazette) to use alkylene carbonate, A method (WO 99/No. 42494 gazette) of using oxazolidinone, a method of using multivalent oxazolidinone (WO 99/No. 43720 gazette), The method (WO 00/No. 31153 gazette) of using oxazine, the method (JP,2000-197818,A) of using an oxazoline compound, etc. are known. However, in the surface crosslinking of this hydrophilic resin, there are the problem and the reactant problem of safety of the cross linking agent used. In namely, the case of the compound in which the cross linking agent generally has an epoxy reactant high functional group. The cross linking agent of what can react at a low temperature itself has skin irritation, and ullage etc. needed to be controlled strictly, and there were problems, like complicated work is needed on a process also for ullage reduction. To it, since cross linking agents, such as polyhydric alcohol with high safety, had the low reactivity of a cross linking agent, the elevated temperature of crosslinking reaction and a long time are required, and the water-absorbing resin may have colored with heating depending on the case, and they may have deteriorated. When manufacturing a water-absorbing resin (water absorption agent), it is desirable, also in order to ask with less energy also from the field from which manufacturing efficiently protects earth environment, and to improve productivity and to prevent the heat deterioration of the hydrophilic resin in a manufacturing process. Then, the improvement of the reactant low cross linking agent is called for.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned

conventional problem. That is, there is this invention in providing the method of manufacturing the water absorption agent which was excellent in absorption features, such as balance of non-energized lower water absorption magnification and the bottom water absorption magnification of application of pressure, and was excellent in safety in low temperature and a short time.

[0008]

[Means for Solving the Problem]this invention person manufactured a water absorption agent in low temperature and a short time, as a result of examining wholeheartedly a water absorption agent excellent in an absorption feature, finds out that an aforementioned problem is solved by using a specific compound and an additive agent as a cross linking agent of hydrophilic resin, and came to complete this invention.

[0009]That is, a manufacturing method of a water absorption agent of this invention is a manufacturing method of a water absorption agent which uses as the main ingredients a water-absorbing resin which has the structure of cross linkage, and mixes an oxetane compound (b) and a water-soluble additive agent (c) in which acidity is shown underwater to a water-absorbing resin (a).

[0010]A manufacturing method of a water absorption agent of this invention is a manufacturing method of a water absorption agent which uses as the main ingredients a water-absorbing resin which has the structure of cross linkage, and mixes the 2nd cross linking agent (d) of a different structure from an oxetane compound (b) and said oxetane compound to a water-absorbing resin (a).

[0011]A manufacturing method of a water absorption agent of this invention is a manufacturing method of a water absorption agent which uses as the main ingredients a water-absorbing resin which has the structure of cross linkage, and mixes an oxetane compound (b) and a compound (e) which has at least one different hydroxyl group from said oxetane compound to a water-absorbing resin (a).

[0012]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail.

(1) The water-absorbing resin as used in the field of water-absorbing resin this invention which has the structure of cross linkage is the cross linked polymer of water swelling insoluble in water nature, A lot of water or physiological salines preferably of [ further 10 or more times ] 50 to 1000 times 3 or more times of prudence are absorbed indispensable, and they are anionic and the cross linked polymer which forms nonionic and cationic hydrogel. Ten or less % of the weight of a thing is used especially 15 or less % of the weight still more preferably 20 or less % of the weight 25 or less % of the weight preferably 50 or less % of the weight indispensable [ the insoluble in water nature as used in the field of this invention / a water soluble component ]. Working example prescribes these measuring methods. The water absorption agents as used in the field of this invention are the main ingredients and a water-absorbing resin which are contained 70% of the weight or more preferably 85 more % of the weight - 100% of the weight and by which refining was carried out about a water-absorbing resin, and are the water-absorbing resins by which the bridge was preferably constructed over the neighborhood of the surface. The polyacrylic acid partial neutralized substance bridging body which carried out the graft as occasion demands as a water-absorbing resin by this invention, The hydrolyzate of a starch acrylonitrile graft polymer, the hydrolyzate of a starch acrylic acid graft polymer, The hydrolyzates or these bridging bodies of the saponification thing of a vinyl acetate acrylic ester copolymer, an acrylonitrile copolymer, or an acrylamide copolymer, One sort, such as a carboxyl group content bridge construction polyvinyl alcohol denaturation thing and a bridge construction isobutylene-maleic anhydride copolymer, or two sorts or more can be mentioned, and the crosslinking polymerization thing of a water soluble unsaturated monomer is used preferably. Although one sort or a mixture is also used, these water-absorbing resins, Especially, one sort or its mixture of what has a carboxyl group has it, and most preferably, [ preferred ] It is the polyacrylic acid partial neutralized substance bridging body to which the graft of the monomer which uses acrylic acid and/or its salt (neutralized substance) as the main ingredients including a graft main chain as occasion demands was carried out by the necessity of being obtained by polymerizing and constructing a bridge. As the above-mentioned acrylate, alkali metal salt, such

as sodium of acrylic acid, potassium, and lithium, ammonium salt, amine salt, etc. can be illustrated. The above-mentioned water-absorbing resin as the constitutional unit 0 mol of acrylic acid % and 100 mol of acrylate % - 50-mol %. [ % - 50 mol ] The thing in the range of (however, making both total quantity less than 100 mol %) is preferred, and the thing in 10 mol of acrylic acid % and 90 mol of acrylate % - 60-mol% (however, both total quantity is made less than 100 mol %) of range is more preferred. [ % - 40 mol ] Neutralization of the water-absorbing resin for making the above-mentioned salt form may be performed in the state of a monomer before a polymerization, or it may carry out in the state of a polymer after the polymerization middle or a polymerization, and they may be used together. The monomer for obtaining the water-absorbing resin used by this invention may contain monomers other than the above-mentioned acrylic acid (salt) if needed, as opposed to the total quantity with the acrylic acid which monomers other than this acrylic acid (salt) use as the main ingredients from a physical-properties side in this invention in using monomers other than acrylic acid (salt), and its salt — desirable — less than 30 mol % — it is a rate not more than 10 mol % more preferably.

[0013] In order to obtain the water-absorbing resin used for this invention, it is possible to face an above-mentioned monomer to polymerize and to perform bulk polymerization and a precipitate polymerization, but the aqueous polymerization from a physical-properties side and opposite phase suspension polymerization are preferred. Preferably, ten to 70% of the weight, the concentration of the monomer in this solution in the case of using the above-mentioned monomer as solution (a monomer aqueous solution is called hereafter) is 20 to 60 % of the weight still more preferably, and may use solvents other than water together if needed.

[0014] When making the above-mentioned polymerization start, for example Potassium persulfate, ammonium persulfate, Radical polymerization initiators, such as sodium persulfate, t-butyl hydroperoxide, hydrogen peroxide, and 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, and photopolymerization initiators, such as 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one, can be used. A reducing agent can be used together and it can also be considered as a redox system initiator. As a reducing agent, although reducing metal (salt), such as sulfurous acid (pile) (salt), such as sodium sulfite and sodium hydrogen sulfite, L-ascorbic acid (salt), and ferrous salt, amines, etc. are mentioned, it is not limited in particular, for example. the amount of these polymerization initiators or the reducing agent used — usually — 0.001-2-mol % — it is 0.01-0.1-mol % preferably.

[0015] By irradiating the system of reaction with activity energy lines, such as radiation, an electron beam, and ultraviolet rays, a polymerization reaction may be started and the above-mentioned polymerization initiator may be further used together. Although the reaction temperature in particular in the above-mentioned polymerization reaction is not limited, the range of 15-130 °C is preferred, and within the limits which is 20-110 °C is more preferred. Neither reaction time nor a pressure in particular is also limited, and what is necessary is just to set up suitably according to the kind of a monomer or polymerization initiator, reaction temperature, etc.

[0016] Although it may be a self-bridge construction type thing which does not use a cross linking agent as said water-absorbing resin, copolymerization or the thing made to react is still more preferred in the internal cross linking agent which has two or more polymerization nature unsaturation groups and two or more reactant groups in a monad.

[0017] As an example of these inside cross linking agent, for example N,N'-methylenebis (meta) acrylamide, (Poly) Ethylene glycol di(metha)acrylate, trimethyl roll pro pantry (meta) acrylate, Ethyleneoxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Pentaerythritol hexa (meta) acrylate, triaryl cyanurate, triaryl amine, a poly (meta) allyloxy alkane, ethylene glycol diglycidyl ether (poly), propylene glycol, glycerin, polyethyleneimine, etc. can be mentioned. The below-mentioned oxetane compound which is a cross linking agent of this invention may be used. These inside cross linking agent may be used independently, and may mix and use two or more kinds suitably. These inside cross linking agent may carry out package addition, and dividing addition may be carried out to the system of reaction. the internal cross linking agent which carries out two or more owners of the polymerization nature double bond preferably is used, and the amount of these inside cross linking agent used receives said monomer from a physical-

properties side — desirable — 0.005–2–mol % — further — desirable — 0.02–0.5–mol % — it is especially determined suitably at 0.04–0.2–mol % preferably.

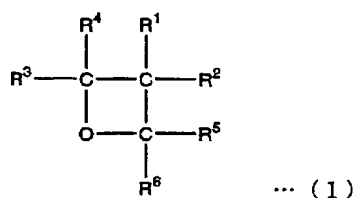
[0018] On the occasion of the above-mentioned polymerization, to the system of reaction, a carbonic acid (hydrogen) salt, carbon dioxide, Hydrophilic-giant-molecules; various surface-active agent; chelating agents, such as a derivative of various foaming agent; starch and cellulose, such as an azo compound and an inert organic solvent, and starch and cellulose, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid (salt), and a polyacrylic acid (salt) bridging body; chain transfer agents, such as hypophosphorous acid (salt), may be added. When carrying out graft polymerization, hydrophilic giant molecules are preferably used at 10 or less % of the weight 30 or less % of the weight to a monomer. Monomers other than acrylic acid, the cross linking agent used, and a still more publicly known method are used widely, and the patent shown below can also apply the manufacturing method of water-absorbing resins, such as an additive agent at the time of a polymerization, to an application concerned. Opposite phase suspension polymerization is the polymerizing method make a monomer aqueous solution suspended to a hydrophobic organic solvent, for example, it is indicated to United States patents, such as a U.S. Pat. No. 4093776 item, said 4367323 No., said 4446261 No., said 4683274 No., and the 5244735 No. Aqueous polymerization is the method of polymerizing a monomer aqueous solution, without using a dispersing solvent, For example, a U.S. Pat. No. 4625001 item, said 4873299 No., said 4286082 No., Said 4973632 No., said 4985518 No., said 5124416 No., said 5250640 No., It is indicated to the international patent of European patents, such as United States patents, such as said 5264495 No., said 5145906 No., and the 5380808 No., European patent No. 0811636, said 0955086 No., and the 0922717 No., WO 2001/No. 38402, etc. The above-mentioned cross linked polymer was obtained by aqueous polymerization, and when it is gel (i.e., when it is the hydrous gel-like cross linked polymer), it dries if needed, and this cross linked polymer is usually ground in front of desiccation and/or in the back, and is taken as a water-absorbing resin. 100 \*\* – 220 \*\* of desiccation is 60 \*\* – 250 \*\* usually temperature requirements (120 \*\* – 200 \*\*) more preferably, and the ranges of drying time are 30 minutes – 3 hours more preferably for 20 minutes – 6 hours for 10 minutes – 12 hours.

[0019] Although the water content in particular of the water-absorbing resin which can be used for this invention is not limited, water content is 10 or less % of the weight of 0.2 % of the weight or more 40 or less % of the weight of 0.2 % of the weight or more 400 or less % of the weight of 0 % of the weight or more still more preferably more preferably. The thing of particle state can be mentioned as a water-absorbing resin which can be used for the manufacturing method of this invention. Although the thing that the gel mean particle diameter in front of the drying grinding obtained by the polymerization reaction exceeds 1000 micrometers can also be used for the particle diameter of a water-absorbing resin, Usually, 10 micrometers – 1000 micrometers of weight average particle sizes [ 50 micrometers – 800 micrometers of / 700 micrometers or less of ] are things of 600 micrometers or less exceeding 150 micrometers exceeding 75 micrometers especially preferably preferably. The direction which is still more desirable and has few particles of the impalpable powder (for example, 100 micrometers or less) in hydrophilic resin is preferred, and it is especially specifically preferred that it is 1 or less % of the weight further 5 or less % of the weight 10 or less % of the weight. Thus, although the particle shape in particular of the hydrophilic resin which has the obtained structure of cross linkage is not limited [ shape / a globular shape a granular type, / unfixed ], the thing of the infinite form granular type pass the grinding process can use it preferably.

[0020] (2) An oxetane compound given in oxetane compound this invention is a compound which has one or more oxetane structures at least in one molecule. Preferably, what is shown with the following structural formula (1) can be used.

[0021]

[Formula 2]



[0022] (R<sup>1</sup> in a formula, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, and R<sup>6</sup> express a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkenyl group, an aromatic group, a halogen group, a substituted alkyl group, a substitution alkenyl group, or a substitution aromatic group separately.)

Although R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, and R<sup>6</sup> express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an aromatic group, a halogen group, a substituted alkyl group, a substitution alkenyl group, or a substitution aromatic group separately, R<sup>1</sup> preferably a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, a substituted alkyl group, Separately, R<sup>2</sup> is a hydrogen atom, a hydroxyl group, and an alkyl group, and a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, a substituted alkyl group, R<sup>3</sup> – R<sup>6</sup> more preferably, The substituted alkyl group of C1 – 6 with which R<sup>1</sup> has a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group of C1 – 6, and a hydroxyl group, the substituted alkyl group of C1 – 6 with which R<sup>2</sup> has a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group of C1 – 6, and a hydroxyl group, R<sup>3</sup> – R<sup>6</sup> are hydrogen atoms. Although it may be insoluble to water, as for this oxetane compound, it is preferred that it is water solubility, and they are 0.5g or more and a thing dissolved not less than 5g still more preferably 1g or more more preferably to the water 100g which is 25 \*\*.

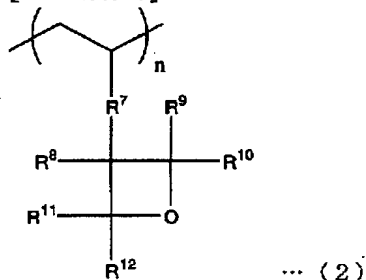
[0023] Specifically Oxetane, 3-methyl-3-oxetane methanol, 3-ethyl-3-oxetane methanol, 3-butyl-3-oxetane methanol, 3-methyl-3-oxetane ethanol, 3-ethyl-3-oxetane ethanol, A compound which has oxetane rings, such as 3-butyl-3-oxetane ethanol, and a hydroxyl group, A compound which has an oxetane ring and amino groups, such as 3-methyl-3-aminomethyl oxetane and 3-ethyl-3-aminomethyl oxetane, A compound which has halogen, such as 3-chloromethyl 3-methyl oxetane and 3-chloromethyl 3-ethyl oxetane, 3-methyl-3-aryloxymethyl oxetane, 3-ethyl-3-aryloxymethyl oxetane, 3-methyl-3-(meta) acrylic oxymethyloxetane, 3-ethyl-3-(meta) acrylic oxymethyloxetane, 3-methyl-3-(2-propenyloxy) methyl oxetane, 3-ethyl-3-(2-propenyloxy) methyl oxetane, 3-methyl-3-(2-methyl-2-propenyloxy) methyl oxetane, A compound which has aliphatic unsaturated groups, such as 3-ethyl-3-(2-methyl-2-propenyloxy) methyl oxetane, A compound which has aromatic unsaturation groups, such as 3-methyl-3-phenyl oxymethyloxetane, 3-ethyl-3-phenyl oxymethyloxetane, 3-methyl-3-benzyloxymethyl oxetane, and 3-ethyl-3-benzyloxymethyl oxetane, is mentioned. An oxetane compound which has said hydroxyl group, an amino group, and halogen is esterified, May amidate and etherify and For example, glycolic acid, lactic acid, acetic acid, Propionic acid, glutaric acid, succinic acid, tartaric acid, malonic acid, malic acid, Esterification material of citrate, polyacrylic acid, and an oxetane compound that has a hydroxyl group (for example, diester ghost of tartaric acid and 3-methyl-3-oxetane methanol), Or an amidation thing with an oxetane compound which has an amino group, methyl alcohol, Ethyl alcohol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, Butyl alcohol, isobutyl alcohol, t-butyl alcohol, Ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, a polyethylene glycol, 1,3-propanediol, dipropylene glycol, 2 and 2, 4-trimethyl 1, 3-pentanediol, A polypropylene glycol, glycerin, polyglycerin, 2-butene-1, 4-diol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,2-cyclohexane dimethanol, 1,2-cyclohexanol, Trimethylolpropane, pentaerythritol, sorbitol, dibromomethane, Dichloromethane, diiodomethane, 1,1-dibromoethane, 1,2-dibromoethane, 1,2-dichloroethane, 1,2-diiodoethane, 1, 2-dibromopropane, 1,2-dichloropropane, 1,3-dibromopropane, 1,3-dichloropropane, 1,3-diiodopropane, 1,2,3-tribromopropane, 1,2,3-trichloropropane, An etherification thing of 2,2-dibromopropane, 1,3-dibromobutane, 1,4-dibromobutane, 1,4-dichlorobutane, 2,3-dichlorobutane, benzylbromide, etc. and an oxetane compound is mentioned.

[0024] As an oxetane compound of this invention, a compound with two or more oxetane

skeletons may be sufficient as an oxetane skeleton, without being limited to one. Especially an oxetane skeleton is cyclic structure with 4 membered-ring ether structure which has an oxygen atom, and specifically A following general formula (2), Or JI and Tori who have at least one or more structures expressed with a following general formula (3), tetra, a polyoxetane compound (the amount object of Polymer Division), etc. can be mentioned.

[0025]

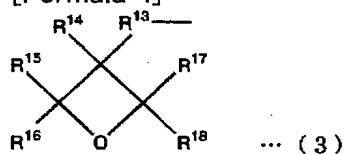
[Formula 3]



[0026]  $R^7$  in a formula an oxygen atom, an alkyl group, an aromatic group, a substituted alkyl group, or a substitution aromatic group) [ express and ]  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  express a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkenyl group, an aromatic group, a halogen group, a substituted alkyl group, a substitution alkenyl group, or a substitution aromatic group separately, and  $n$  is one or more integers.

[0027]

[Formula 4]

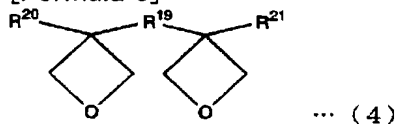


[0028]  $R^{13}$  in a formula — an oxygen atom, an alkyl group, an aromatic group, and a substituted alkyl group. Express a substitution alkenyl group or a substitution aromatic group, and  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ , and  $R^{18}$  express a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkenyl group, an aromatic group, a halogen group, a substituted alkyl group, a substitution alkenyl group, or a substitution aromatic group separately.

As an example of a multivalent oxetane compound which carries out two or more owners of the above-mentioned oxetane skeleton, what is expressed with a following general formula (4) can be raised.

[0029]

[Formula 5]



[0030]  $R^{19}$  in a formula — an oxygen atom, an alkyl group, an alkenyl group, and an aromatic group. A halogen group, a substituted alkyl group, a substitution alkenyl group or a substitution aromatic group,  $R^{20}$ , and  $R^{21}$  express a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkenyl group, an aromatic group, a halogen group, a substituted alkyl group, a substitution alkenyl group, or a substitution aromatic group separately.

The amount of oxetane compound used in this invention is the range of 0.2 to 3 weight section especially preferably 0.1 to 4 weight section more preferably 0.05 to 5 weight section still preferably more preferably [ 0.02 to 10 weight section ] to solid content 100 weight section of a water-absorbing resin. By using an oxetane compound within the limits of the above, an



absorption feature over body fluid (aqueous liquid), such as urine, sweat, menstrual blood, can be raised further further. The amount of oxetane compound used can hardly raise crosslinking density near the surface of a water-absorbing resin in less than 0.02 weight sections, and an absorption feature may not improve. When there is more amount of oxetane compound used than ten weight sections, this oxetane compound becomes superfluous, and while it is uneconomical, there is a possibility that it may become difficult to control crosslinking density to a proper value, and water absorption magnification may not improve.

[0031](3-1) A water-soluble additive agent (c) in which acidity is shown by the compound-underwater added with oxetane

This invention to a water-absorbing resin (a) An oxetane compound (b), In a row. Underwater acidity. It is a manufacturing method of a water absorption agent mixing at least one sort of additive agents chosen from a compound (e) which has at least one different hydroxyl group from the 2nd cross linking agent (d) of a different structure from a shown water-soluble additive agent (c) and said oxetane compound, and said oxetane compound, A water-soluble additive agent (c) in which acidity is hereafter shown by underwater [ from an oxetane compound / different ] first is explained. An additive agent used for this invention is a water-soluble additive agent (c) in which acidity is shown underwater. By using a water-soluble additive agent (c) in which acidity is shown by this underwater one, crosslinking reaction can be accelerated more and the physical properties of a water absorption agent can be improved further. As a water-soluble additive agent (c) of this invention, solubility (the degree of water temperature of 25 \*\*) to the water 100g is preferred, and 0.5g or more of water solubility [ not less than 5g of ] is not less than 10g more preferably still more preferably. The pH in this 25\*\*1 \*\* of solution (solution which dissolved 0.025 mol of water-soluble additive agents in 1 kg of water) is preferred, and acidity is 3.0 or less still more preferably 4.5 or less more preferably 5.5 or less. It is chosen out of acid salt of inorganic acid, organic acid, and polyacid with a water-soluble additive agent (c) in which acidity is preferably shown by this underwater ones. As acid salt of these inorganic acid, organic acid, and polyacid, Specifically Sulfuric acid, phosphoric acid, chloride, citrate, glyoxylic acid, glycolic acid, Glutaric acid, cinnamic acid, succinic acid, acetic acid, tartaric acid, lactic acid, boric acid, pyruvic acid, Fumaric acid, propionic acid, 3-hydroxypropionic acid, malonic acid, Butanoic acid, isobutyric acid, IMIJINO acetic acid, malic acid, isethionic acid, citraconic acid, Adipic acid, itaconic acid, crotonic acid, oxalic acid, salicylic acid, gallic acid, Sorbic acid, gluconic acid, p-toluenesulfonic acid, a sodium dihydrogenphosphate, Acid sodium pyrophosphate, acid sodium metaphosphate, sodium hydrogensulfate, Aluminum sulfate and 14 to 18 hydrate, an aluminium chloride and 6 hydrate, A polyaluminum chloride, potassium aluminum sulfate and 24 hydrate, an aluminum ammonium sulfate and 12 hydrate, A zirconium nitrate, an acetic acid zirconium, zirconium sulfate, zirconium phosphate, A hydroxyzirconium chloride is preferred, sulfuric acid, phosphoric acid, succinic acid, lactic acid, citrate, aluminum sulfate, an aluminium chloride, and zirconium sulfate are more preferred, and especially aluminum sulfate is used preferably. Although the amount of compound (c) used which has an acid radical is suitably determined by the kind, reaction condition, etc., It is usually preferably used in the range of 0.5 - 4 weight section still more preferably 0.01 to 5 weight section 0.001 to 10 weight section to solid content 100 weight section of a water-absorbing resin like after-mentioned (d) and (e).

[0032](3-2) Compound added with oxetane - The 2nd cross linking agent (d) of a different structure from said oxetane compound

By this invention, a manufacturing method of a water absorption agent mixing the 2nd cross linking agent (d) of a different structure from said oxetane compound to a water-absorbing resin (a) is also provided, hereafter, it ranks second and the 2nd cross linking agent (d) of a different structure from said oxetane compound is explained. If it is a compound which the above-mentioned polymer has and in which a functional group and a reaction are possible as the 2nd cross linking agent (d) of a different structure from said oxetane compound used by this invention, it will not be limited in particular. By using this 2nd cross linking agent (d), crosslinking reaction can be accelerated more and the physical properties of a water absorption agent can be improved further.

[0033]As the 2nd cross linking agent (d) used, specifically, For example, ethylene glycol, a

diethylene glycol, triethylene glycol, Tetraethylene glycol, a polyethylene glycol, a 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, dipropylene glycol, 2 and 3, 4-trimethyl 1, 3-pentanediol, A polypropylene glycol, glycerin, polyglycerin, 2-butene-1, 4-diol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 2-cyclohexane dimethanol, 1,2-cyclohexanediol, trimethylolpropane, diethanolamine, Triethanolamine, polyoxypropylene, an oxyethylene oxypropylene block copolymer, Polyol compounds, such as pentaerythritol and sorbitol; Ethylene glycol diglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, diglycerol polyglycidyl ether, polyglycerol polyglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, Epoxy compounds, such as polypropylene glycol diglycidyl ether and glycidol; Ethylenediamine, Diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, Polyhydric amine compounds, such as pentaethylenehexamine, polyethyleneimine, and polyamide polyamine; Epichlorohydrin, Halo epoxy compounds, such as EPIBU ROM hydrin and alpha-methylepichlorohydrin; Condensate; 2 of the above-mentioned polyhydric amine compound and the above-mentioned halo epoxy compound, 4-tolylene diisocyanate, Polyvalent oxazoline compounds, such as multivalent isocyanate compound; 1, such as hexamethylene di-isocyanate, and 2-ethylenebis oxazoline; Gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane, Silane coupling agents, such as gamma-aminopropyl trimethoxysilane; 1,3-dioxolane 2-one, 4-methyl-1,3-dioxolane 2-one, 4,5-dimethyl-1,3-dioxolane 2-one, 4,4-dimethyl-1,3-dioxolane 2-one, 4-ethyl-1,3-dioxolane 2-one, 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane 2-one, 1,3-dioxane 2-one, Although alkylene carbonate compound [ , such as 4-methyl-1,3-dioxane 2-one, 4,6-dimethyl-1,3-dioxane 2-one, and 1,3-dioxo \*\*\*\*-2-one, ]; etc. are mentioned, it is not limited in particular. The 2nd cross linking agent (d) used JP,S58-180233,A, JP,S61-16903,A, JP,S59-189103,A, JP,S52-117393,A, JP,S51-136588,A, JP,S61-257235,A, JP,S62-7745,A, JP,S61-211305,A, JP,S61-252212,A, JP,S61-264006,A, It is illustrated by the Germany patent No. 4020780 gazette, WO 99/No. 42494 gazette, WO 99/No. 43720 gazette, WO 00/No. 31153 gazette, JP,2000-197818,A, etc., and publicly known cross linking agents including these are used.

[0034] Although the amount of the 2nd cross linking agent (d) used of the above is suitably determined by the kind, reaction condition, etc., It is usually preferably used in the range of 0.1 - 4 weight section still more preferably 0.01 to 5 weight section 0.001 to 10 weight section to solid content 100 weight section of a water-absorbing resin like the above (c) and after-mentioned (e). A desirable thing of this 2nd cross linking agent (d) been water solubility like the water-soluble aforementioned additive agent (c) is preferred, solubility (the degree of water temperature of 25 \*\*) to the water 100g is preferred, and 0.5g or more of water solubility [ not less than 5g of ] is not less than 10g more preferably still more preferably. Among cross linking agents of the above-mentioned illustration, preferably, As the 2nd cross linking agent (d), they are used by a polyol compound and/or polyvalent metallic salt, and still more preferably, polyvalent metallic salt is used — concrete — 14 to 18 hydrate of aluminum sulfate and aluminum sulfate, an aluminium chloride, a zirconium compound, a zinc compound, an iron compound, and a magnesium compound — it comes out and a certain thing is preferred. This 2nd cross linking agent (d) may be a water-soluble additive agent (c) in which acidity is shown in the above, and although (e) may be sufficient, it is that a water-soluble additive agent (c) serves as this 2nd cross linking agent (d) preferably.

[0035] (3-3) Compound added with oxetane - Compound which has at least one different hydroxyl group from said oxetane compound (e)

Also provide a manufacturing method of a water absorption agent mixing a compound (e) which has at least one different hydroxyl group from said oxetane compound to a water-absorbing resin (a) in this invention, and it ranks second hereafter, A compound (e) which has at least one different hydroxyl group from said oxetane compound is explained. If it is a compound which has at least one hydroxyl group as a compound (e) which has at least one different hydroxyl group from said oxetane compound used by this invention, it will not be limited in particular. When this few \*\*\*\* uses a compound (e) which has one hydroxyl group, crosslinking reaction can be accelerated more and the physical properties of a water absorption agent can be improved further. A compound (e) in which this few \*\*\*\* has one hydroxyl group preferably, It is preferred that it is water solubility like the water-soluble aforementioned additive agent (c), solubility (the

degree of water temperature of 25 \*\*) to the water 100g is preferred, and 0.5g or more of water solubility [ not less than 5g of ] is not less than 10g more preferably still more preferably. As a compound (e) which has one hydroxyl group, still more concretely this few \*\*\*\*, Methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, Alcohol, such as butyl alcohol, isobutyl alcohol, and t-butyl alcohol, Ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, Tetraethylene glycol, a polyethylene glycol, a 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, dipropylene glycol, 2 and 2, 4-trimethyl 1, 3-pentanediol, A polypropylene glycol, glycerin, polyglycerin, 2-butene-1, 4-diol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 2-cyclohexane dimethanol, A polyhydric alcohol class of 1,2-cyclohexanol, trimethylolpropane, diethanolamine, triethanolamine, polyoxypropylene, an oxyethylene oxypropylene block copolymer, pentaerythritol, sorbitol, etc. is mentioned. A compound (e) in which this few \*\*\*\* has one hydroxyl group may be a water-soluble additive agent (c) in which acidity is shown in the above, and although the 2nd cross linking agent (d) may be sufficient, it is that a compound (e) in which this few \*\*\*\* has one hydroxyl group serves as this 2nd cross linking agent (d) preferably. Although the amount of compound (e) used in which this few \*\*\*\* has one hydroxyl group is suitably determined by the kind, reaction condition, etc., It is usually preferably used in the range of 0.1 – 4 weight section still more preferably 0.01 to 5 weight section 0.001 to 10 weight section to solid content 100 weight section of a water-absorbing resin like the above (c) and (d).

[0036](4) Mixed this invention of aforementioned (b)-to water-absorbing resin (a) – (e), A water-soluble additive agent (c) in which acidity is shown by an oxetane compound (b) and underwater to a water-absorbing resin (a), It is a manufacturing method of a water absorption agent mixing the 2nd cross linking agent (d) of a different structure from said oxetane compound, and at least one sort of additive agents chosen from a compound (e) which has at least one different hydroxyl group from said oxetane compound, and those mixing methods are explained hereafter. Mixing of at least one sort of additive agents chosen from oxetane compound (b) and aforementioned (c) – (e) to a water-absorbing resin (a), After mixing aforementioned (c) – (e) after mixing said oxetane compound (b), and mixing aforementioned (c) – (e) conversely, although an oxetane compound (b) may be carried out, preferably, An oxetane compound (b) and the above (c) This mixture is mixed by said water-absorbing resin (a) after – (e) is mixed beforehand. An oxetane compound (b) and the above (c) mixing of at least one sort of additive agents chosen from – (e), Where this water-absorbing resin (a) is distributed in organic solvents, such as cyclohexane and pentane, it may carry out, but preferably; to said water-absorbing resin (a), the aforementioned mixture which contains water and/or a hydrophilic organic solvent as occasion demands is direct-sprayed, or is dropped, and is mixed, for example. Sizes of a drop sprayed are 300 micrometers or less and 200 more micrometers or less preferably. In this invention, when mixing oxetane compound (b) and aforementioned (c) – (e) to a water-absorbing resin (a), it is preferred to add water (f) further. Although which [ under / before mixing / mixing and after mixing ] case may be sufficient as addition of water, it is preferred to mix water simultaneously with aforementioned (c) – (e) from simplicity of a process, and it is the method of carrying out addition mixing in a form of a water dispersion or solution more preferably. Under the present circumstances, quantity of water used is the range of 0.5 – 3 weight section preferably 0.5 to 10 weight section to water-absorbing resin (a) 100 weight section. When the amount of water used exceeds ten weight sections, water absorption magnification may fall. When less than 0.5 weight sections, there is a possibility that it may become impossible to raise bottom water absorption magnification of application of pressure. When mixing oxetane compound (b) and aforementioned (c) – (e) to a water-absorbing resin (a) in this invention, hydrophilic organic solvents (g) other than aforementioned (c) – (e) may be used together in addition to the above-mentioned water (f).

[0037]As a hydrophilic organic solvent (g) used, ketone; dioxanes, such as acetone and methyl ethyl ketone, Amide, such as ether; epsilon caprolactam, such as alkoxy (poly) ethylene glycol and a tetrahydrofuran, and N,N-dimethylformamide; sulfo KISAIDO, such as dimethylsulfoxide, is mentioned. Although quantity of a hydrophilic organic solvent used changes with kinds and particle sizes of hydrophilic resin, it is usually the range of 0.1 to 5 weight section more preferably zero to 5 weight section zero to 10 weight section to hydrophilic resin 100 weight

section. In this invention, additive agents, such as a surface-active agent and inactive inorganic matter particle powder, may be used for mixing nature or physical-properties improvement. A surface-active agent and inactive inorganic matter particle powder which are used are illustrated by the US,5164459,B gazette, the EP,827753,B gazette, the EP,349240,B gazette, the EP,761241,B gazette, etc. A suitable mixed device used for said mixing needs to be able to produce mixed big power in order to ensure uniform mixing. As a mixed device which can be used for this invention, For example, a cylindrical mixer, a double-wall cone type mixer, a high-speed-stirring type mixer, V shape mixer, A ribbon type mixer, a screw type mixer, a flowed type furnace rotary disk type mixer, an air mixer, a double arm type kneader, an internal mixer, a ground type kneader, a revolving mixer, a screw die pressing appearance machine, etc. are preferred.

[0038](5) Perform heat-treatment or optical irradiation treatment for oxetane compound (b) and aforementioned (c) - (e) preferably simultaneously with mixing after mixing to a water-absorbing resin (a) in a manufacturing method of a water absorption agent of heat-treatment this invention in this invention. When heat-treating by this invention, decide on cooking temperature and time suitably, but. Processing time of 1 to 180 minutes is preferably preferred, it is 5 to 100 minutes still more preferably, and 60-250 \*\* of treatment temperature [ 100-220 \*\* of ] is 120-200 \*\* still more preferably more preferably for 3 to 120 minutes. At less than 60 \*\*, time requires cooking temperature for heat-treatment, it not only causes a fall of productivity, but uniform bridge construction is not attained but there is a possibility that an outstanding water absorption agent may no longer be obtained. Hydrophilic resin which will be obtained if treatment temperature exceeds 250 \*\* receives a damage, and when a thing excellent in water absorption magnification is hard to be obtained, there are things. Heat-treatment can be performed using a usual dryer or a heating furnace, and a ditch type mixed dryer, a rotary dryer, a disk dryer, a fluidized bed drying machine, an air current type dryer, a hot wind cyclical form oven, and a ultrared ray dryer are illustrated. When performing optical irradiation treatment in this invention, as for heat-treatment glue, irradiating with ultraviolet rays is preferred, and a photopolymerization initiator can be used for it.

[0039](6) Also under high load, a water absorption agent of water absorption agent this invention is shown, and high absorption power specifically, Bottom water absorption magnification of application of pressure to a 0.9-% of the weight physiological saline (4.83kPa) can obtain a water absorption agent more than 25 (g/g) further more preferably more than 23 (g/g) still more preferably more than 20 (g/g) more preferably more than 15 (g/g). Non-energized lower water absorption magnification is also preferred, and a water absorption agent more than 30 (g/g) can be obtained still more preferably more than 27 (g/g) more preferably more than 24 (g/g). the physiological saline flow inductivity (Saline Flow Conductivity / abbreviation SFC) of a water absorption agent — more than ten ( $10^{-7} \text{ xcm}^3 \text{ xsxg}^{-1}$ ) — further — it is referred to as 20-200 ( $10^{-7} \text{ xcm}^3 \text{ xsxg}^{-1}$ ). In a manufacturing method of a water absorption agent concerning above-mentioned this invention, If needed Inorganic powder, such as a deodorizer, an antimicrobial agent, perfume, a silicon dioxide, and titanium oxide, A foaming agent, paints, a color, a hydrophilic staple fiber, a plasticizer, a binder, a surface-active agent, Hydrophilic giant molecules, such as manure, an oxidizer, a reducing agent, water, salts, a chelating agent, a germicide, a polyethylene glycol, and polyethyleneimine, A process of giving various functions to hydrophilic resin may be included, such as adding thermosetting resin, such as thermoplastics, such as hydrophobic Polymer Division, such as paraffin, polyethylene, and polypropylene, polyester resin, and a urea resin, etc. Although water content, mean particle diameter, and the amount of fines of a water absorption agent of this invention are the range of the desirable above-mentioned water-absorbing resin and a water absorption agent of this invention may be made into a sheet shaped, it is preferably considered as a dry particle state water absorption agent. A meltable daily dose in a water absorption agent has the still more preferred range of the above-mentioned water-absorbing resin.

[0040]It is a water absorption agent produced by processing a water-absorbing resin with an oxetane compound in this invention, and an unreacted oxetane compound which remains in a

water absorption agent is 100 ppm or less, And/or, a water absorption agent, wherein conversion of an oxetane compound is not less than 80% is also provided. That is, it is preferred that 100 ppm or less of the residual oxetane combination amount of resources [ 50 more ppm or less of ] is 10 ppm or less especially in this invention, and/or it is preferred that conversion of an oxetane compound is especially not less than 95% not less than 90 more% not less than 80%. As for a particle size of this water absorption agent, it is preferred that a particle size of the range of 850 micrometers – 150 micrometers is not less than 90% to weight of the water absorption whole agent. Processing an oxetane compound in the range of 0.2 to 3 weight section especially 0.1 to 4 weight section 0.05 to 5 weight section still more preferably 0.02 to 10 weight section preferably to solid content 100 weight section of a water-absorbing resin has [ this water absorption agent ] preferred things. As for absorption power (non-energized lower water absorption magnification, bottom water absorption magnification of application of pressure to a 0.9-% of the weight physiological saline (4.83kPa), SFC) of this water absorption agent, it is preferred that it is the above-mentioned range. A residual cross linking agent of this water absorption agent is also still more preferred very small at high physical properties.

[0041](7) Stools, urine, or hygienic goods for absorption of blood concerning hygienic-goods this invention for absorption of stools, urine, or blood containing a water absorption agent of this invention contains a water absorption agent concerning aforementioned this invention, and it is characterized by things. A hygienic-goods article of this invention has an absorption layer which consists of an absorber which absorbs body fluid etc. As hygienic goods of this invention, for example, an object for small children, an object for adults or a disposable diaper for incontinentia persons, a pad or a napkin for menstrual blood absorption for women, etc. is mentioned. Structure of the above-mentioned disposable diaper and a napkin for menstrual blood absorption can be used without restricting especially a thing for which various structures as well as structure of conventionally well-known can be adopted as, and material of a surface sheet and a back sheet, etc. are used conventionally. Since hygienic goods concerning this invention consist of an absorber manufactured using a water absorption agent of this invention, a problem which happens by being able to reveal effects which a water absorption agent of this invention has, such as superabsorbency, and using a hygroscopic high water absorption agent at the time of manufacture of hygienic goods can reveal few effects. If structure of an absorber is the structure where it is used for a common absorptivity article, there will be no restriction in particular, For example, an absorber of what is called sandwich structure which allots a water absorption agent, and an absorber of what is called blend structure that fabricated what mixed hydrophilic textile materials and a water absorption agent are mentioned between hydrophilic textile materials fabricated to a sheet shaped. As for a weight ratio of a water absorption agent in the above-mentioned absorber, and hydrophilic textile materials, it is preferred that it is water absorption agent:hydrophilic nature textile-materials =20:80-100:0, and they are usually 30:70-100:0, for example. These ratios can be suitably chosen by the purpose of use.

[0042]

[Example]Hereafter, although working example and a comparative example explain this invention still in detail, this invention is not limited to these working example. The various physical properties of a water absorption agent and hydrophilic resin were measured by the following methods.

(1) The non-energized lower water-absorption-magnification water-absorbing resin thru/or the water absorption agent 0.2g were uniformly put into the bag made of a nonwoven fabric (60 mm x 60 mm), and it was immersed into the 0.9-% of the weight physiological saline of a room temperature. After pulling up the bag 30 minutes afterward and performing a drainer for 3 minutes by 250G ( $250 \times 9.81 - m [ \text{ } ] \text{ sec}^2$ ) using a centrifuge, the weight W1 in a bag (g) was measured. Same operation was performed without using a water-absorbing resin thru/or a water absorption agent, and the weight W0 at that time (g) was measured. And according to the following formula, non-energized lower water absorption magnification (g/g) was computed from these [ W1 ] and W0.

Non-energized lower water-absorption-magnification (g/g)=(W1(g)-W0 (g)) /0.2 (g)

When measuring water absorption magnification with ion exchange water, it measures by the

water-absorbing resin thru/or the water absorption agent 0.02g.

[0043](2) At the bottom of the support cylinder of a plastic with a bottom water-absorption-magnification inside diameter of application of pressure of 60 mm. A product made from stainless steel 400 mesh wire gauze (38 micrometers of opening) is made to weld, Sprinkle uniformly a water-absorbing resin thru/or the water absorption agent 0.900g to this screen oversize, and on it, . Were adjusted so that the load of 4.83kPa could be uniformly added to a water-absorbing resin thru/or a water absorption agent. The outer diameter laid the piston and load by which the crevice between support cylinders does not arise small slightly from 60 mm, and the movement toward the upper and lower sides is not barred in this order, and measured the weight  $W_a$  of this set of measuring devices (g).

[0044]A glass filter 90 mm in diameter is placed inside a Petri dish 150 mm in diameter, and it adds so that a physiological saline may be set to the same level as a glass filter 0.9% of the weight. Moreover a filter paper 90 mm in diameter is carried, it is made for all the surfaces to get wet, and superfluous liquid is excluded.

[0045]An above-mentioned set of measuring devices is carried on said damp filter paper, and liquid is made to absorb under load. A set of measuring devices is lifted in 1 hour, and the weight  $W_b$  (g) is measured. And according to the following formula, the bottom water absorption magnification (g/g) of application of pressure was computed from  $W_a$  and  $W_b$ .

Weight (0.9) (g) of bottom water-absorption-magnification (g/g) of application of pressure =  $(W_b(g) - W_a(g)) / \text{water absorption agent}$

[0046](3) JIS standard sieves, such as 850 micrometers of openings, 600 micrometers, 500 micrometers, 425 micrometers, 300 micrometers, 212 micrometers, 150 micrometers, 106 micrometers, and 75 micrometers, sifted out the water-absorbing resin thru/or water absorption agent after weight average particle size grinding, and the residual percentage  $R$  was plotted on logarithmic probability paper. This read weight mean particle diameter ( $D_{50}$ ).

[0047](4) After making it distribute in 1000 ml of ion exchange water and stirring a meltable daily dose water-absorbing resin thru/or the water absorption agent 0.5g for 16 hours, swelling gel was filtered through the filter paper. And the meltable daily dose (% of the weight, an opposite water-absorbing resin, or a water absorption agent) eluted from the water soluble polymer, i.e., the water-absorbing resin, thru/or water absorption agent in the obtained filtrate was measured by colloidal titration.

[0048](5) Physiological saline flow inductivity (SFC) examination (refer to Patent Publication Heisei 9-509591)

It carried out according to the physiological saline flow inductivity (SFC) examination of Patent Publication Heisei 9-509591. The water-absorbing resin thru/or water absorption agent (0.900g) uniformly put into the container in artificial urine (1) Under 0.3 psi (2.07kPa) of application of pressure, The height of the gel layer of the gel which made it swell for 60 minutes and swelled is recorded, and, next, the gel layer which swelled the sodium chloride aqueous solution from the tank with fixed hydrostatic pressure 0.69% of the weight is made to dip under 0.3 psi (2.07kPa) of application of pressure. This SFC examination was done at the room temperature (20-25 \*\*). The liquid quantity which passes a gel layer at intervals of 20 seconds as a function of time is recorded for 10 minutes using a computer and a balance. Rate-of-flow  $F_s(t)$  which passes the gel (Lord between particles) which swelled is determined in the unit of g/s by breaking increased weight (g) in increase time (s). Only  $t_s$  and the data obtained in 10 minutes are used for the rate-of-flow calculation, and the value of  $F_s(t=0)$ , i.e., the first rate of flow that passes along a gel layer, is calculated using  $t_s$  and the rate of flow acquired in 10 minutes.  $F_s(t=0)$  is calculated by extrapolating the result of the least-squares method of  $F_s(t)$  opposite time in  $t=0$ . Artificial urine (1) The two hydrates 0.25g of a calcium chloride, 2.0 g of potassium chloride, What added the six hydrates 0.50g of a magnesium chloride, the sodium sulfate 2.0g, the phosphoric acid 2 hydrogen ammonium 0.85g, the phosphoric acid hydrogen 2 ammonium 0.15g, and the pure water 994.25g was used.

[0049]Physiological saline flow inductivity  $= (F_s(t=0) \times L_0) / (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta P)$

$= (F_s(t=0) \times L_0) / 139506$  — height [ of the gel layer expressed with rate-of-flow  $L_0$ :cm expressed with  $F_s(t=0)$ :g/s here ]  $\rho$  : Density ( $1.003 \text{ g/cm}^3$ ) of a NaCl solution

A : area of the gel layer upper part in a cell ( $28.27\text{-cm}^2$ )

$\Delta P$ : Hydrostatic pressure concerning a gel layer ( $4920 \text{ dyne/cm}^2$ )

The unit of a SFC value is ( $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$ ).

After making it distribute in 0.9% of the weight of the physiological saline 100g and stirring the measurement water-absorbing resin thru/or the water absorption agent 1.0g of the unreacted (survival) oxetane combination amount of resources for 1 hour, swelling gel was filtered through the filter paper. And the oxetane combination amount of resources (ppm, an opposite water-absorbing resin, or a water absorption agent) eluted from the unreacted (survival) oxetane combination amount of resources, i.e., the water-absorbing resin, thru/or the water absorption agent in the obtained filtrate was measured with liquid chromatography. The conversion of the oxetane compound was calculated from the measured value of the processed oxetane combination amount of resources and said residual oxetane combination amount of resources. [0050](Reference example 1) — in the reactor which attached and formed the lid in the stainless steel type double arm type kneader with a jacket with a content volume of 10 l. who has two manufacture sigma type shuttlecocks of a water-absorbing resin (a), 7.70 g of polyethylene-glycol diacrylate ( $n=9$ ) was dissolved in the solution 5500g (39 % of the weight of monomer concentration) of the sodium acrylate which has 75-mol% of a neutralization index, and it was considered as reaction mixture. Next, indirect desulfurization mind of this reaction mixture was carried out under a nitrogen gas atmosphere for 30 minutes. Then, when it added stirring the ammonium persulfate 2.9g and the 1-% of the weight L-ascorbic acid solution 4.3g to reaction mixture, the polymerization began about 1 minute afterward. And grinding the generated gel, it polymerized at  $20\text{--}90^\circ\text{C}$ , and 35 minutes after the polymerization began, the hydrous gel-like cross linked polymer (1) was taken out. As for the obtained hydrous gel-like cross linked polymer (1), the path was subdivided by about 10 mm or less. This subdivided hydrous gel-like cross linked polymer (1) was extended on the wire gauze of 300 micrometers of openings, and hot air drying was carried out for 60 minutes by  $175^\circ\text{C}$ . Subsequently, it ground using the roll mill and the water-absorbing resin (A) was obtained by classifying further with 850 micrometers of openings, and a 106-micrometer JIS vibrating-screen network. As for the meltable daily dose of the obtained water-absorbing resin (A), the weight average particle size (D50) of water content was 470 micrometers 5% of the weight 10% of the weight.

(Working example 1 and 2) — As opposed to 500 g of water-absorbing resins (A) obtained by the use reference example 1 of the compound (c) / the 2nd cross linking agent (d) which shows acidity underwater, The 3-ethyl-3-oxetane methanol 2.0g, the ion exchange water 30.0g, After carrying out spray mixing of the finishing agent which consists of mixed liquor of the aluminum sulfate and 14 to 18 hydrate 2.5g using a revolving mixer, the water absorption agent (1) was obtained by heating jacket temperature for 25 minutes using the reaction vessel with an agitator set as  $212^\circ\text{C}$ . The water absorption agent (2) was obtained by heating for 35 minutes similarly. The physical properties of the obtained water absorption agent (1) and (2) were shown in Table 1.

[0051](Working example 3 and 4) — The water absorption agent (3) was obtained by heating for 25 minutes like working example 1 and 2 except having used as the sulfuric acid solution 2.5g the use aluminum sulfate and 14 of the compound (c) in which acidity is shown underwater - 18 hydrate 2.5g 50% of the weight. The water absorption agent (4) was obtained by heating for 35 minutes similarly. The physical properties of the obtained water absorption agent (3) and (4) were shown in Table 1.

[0052](Working example 5 and 6) — The water absorption agent (5) was obtained by heating for 25 minutes like working example 1 and 2 except having used as the lactic acid 2.5g the use aluminum sulfate and 14 of a compound (e) which has the compound (c) / hydroxyl group in which acidity is shown underwater - 18 hydrate 2.5g. The water absorption agent (6) was obtained by heating for 35 minutes similarly. The physical properties of the obtained water absorption agent

(5) and (6) were shown in Table 1.

[0053](Working example 7 and 8) — As opposed to 500 g of water-absorbing resins (A) obtained by the use reference example 1 of the compound (e) which has the cross linking agent (d) / hydroxyl group which is the 2, The 3-ethyl-3-oxetane methanol 1.5g, the ion exchange water 16.5g, After carrying out spray mixing of the finishing agent which consists of 1.9 g of 1,4-butane JIRU, and mixed liquor of 3.0 g of 1,2-propanediols using a revolving mixer, the water absorption agent (7) was obtained by heating jacket temperature for 25 minutes using the reaction vessel with an agitator set as 212 \*\*. The water absorption agent (8) was obtained by heating for 35 minutes similarly. The physical properties of the obtained water absorption agent (7) and (8) were shown in Table 1. The obtained water absorption agent (7) and the unreacted residual oxetane combination amount of resources (conversion of an oxetane compound) in (8) were 80 ppm (97%) and 40 ppm (99%), respectively.

[0054](Comparative example 1) — It was shown in the physical-properties table 1 by making into a comparison water absorption agent (1) the water-absorbing resin (A) obtained by the physical-properties reference example. 1 of the water-absorbing resin (A).

[0055](Comparative examples 2 and 3) — It processed in (c) - (d)-less working example 1 and 2, without using aluminum sulfate and 14 - 18 hydrate. To 500 g of water-absorbing resins (A) obtained by the reference example 1, namely, the 3-ethyl-3-oxetane methanol 2.0g, After carrying out spray mixing of the finishing agent which consists of mixed liquor of the ion exchange water 30.0g using a revolving mixer, the comparison water absorption agent (2) was obtained by heating jacket temperature for 25 minutes using the reaction vessel with an agitator set as 212 \*\*. The comparison water absorption agent (3) was obtained by heating for 35 minutes similarly. The physical properties of the obtained comparison water absorption agent (2) and (3) were shown in Table 1.

[0056]

[Table 1]

		吸水剤	加熱		無加圧下吸水 倍率 (g/g)	加圧下吸水倍 率 (g/g)	生理食塩水流 れ誘導性 ( $10^{-7} \times$ $\text{cm}^3 \times \text{s} \times$ $\text{g}^{-1}$ )
			温度 (°C)	時間 (min)			
実施例	1	吸水剤 (1)	212	25	32	22	14
	2	吸水剤 (2)	212	35	31	25	34
	3	吸水剤 (3)	212	25	32	23	16
	4	吸水剤 (4)	212	35	31	25	28
	5	吸水剤 (5)	212	25	31	24	16
	6	吸水剤 (6)	212	35	30	25	34
	7	吸水剤 (7)	212	25	33	25	11
	8	吸水剤 (8)	212	35	31	26	34
比較例	1	比較吸水剤 (1)	—	—	37	8	0
	2	比較吸水剤 (2)	212	25	33	19	3
	3	比較吸水剤 (3)	212	35	32	24	17

[0057] Compared with the comparison water absorption agent (1) of the comparative example 1 description which is hydrophilic resin which is not processed by a surface crosslinking agent, water absorption agent [ of one to working example 4 description ] (1) - (4) has large bottom water absorption magnification of application of pressure, and is excellent in the balance of non-energized lower water absorption magnification and the bottom water absorption magnification of application of pressure.



[0058] Although working example 1, 3, and 5, the water absorption agent (1) of seven descriptions, (3), (5), and (7) have the same cooking time compared with the comparison water absorption agent (2) of comparative example 2 description, they are excellent in non-energized lower water absorption magnification, the bottom water absorption magnification of application of pressure, and physiological saline flow-inductive balance. Although working example 2, 4, and 6, the water absorption agent (2) of eight descriptions, (4), (6), and (8) have the same cooking time compared with the comparison water absorption agent (3) of comparative example 3 description, they are excellent in non-energized lower water absorption magnification, the bottom water absorption magnification of application of pressure, and physiological saline flow-inductive balance like the above. Thus, the water absorption agent of this invention is a water absorption agent provided with the good performance which was excellent in non-energized lower water absorption magnification, the bottom water absorption magnification of application of pressure, and physiological saline flow-inductive balance, and was excellent in energy efficiency, such as cooking time, further.

[0059]

[Effect of the Invention] The method of manufacturing the water absorption agent which was excellent in absorption features, such as balance of non-energized lower water absorption magnification and the bottom water absorption magnification of application of pressure, by using a specific compound and additive agent as a cross linking agent of hydrophilic resin, and was excellent in safety in low temperature and a short time was able to be found out.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-313446

(P2003-313446A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	4 C 0 0 3
A 6 1 F 5/44		A 6 1 F 5/44	H 4 C 0 9 8
13/53		C 0 8 K 5/1525	4 J 0 0 2
A 6 1 L 15/60		A 6 1 F 13/18	3 0 7 A
C 0 8 K 5/1525			
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-116192(P2002-116192)

(22) 出願日 平成14年4月18日 (2002.4.18)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 池内 博之

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 中嶋 康久

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋構造を有する高吸水性樹脂を主成分とする吸水剤、およびその製造方法、並びにこれを用いた衛生材料

(57) 【要約】

【課題】 無加圧下吸水倍率と加圧下吸水倍率のバランスなどの吸収特性に優れ、安全性に優れた吸水剤を低温、短時間で製造する方法を提供することにある。

【解決手段】 高吸水性樹脂 (a) に対して、オキセタン化合物 (b)、および、水中で酸性を示す水溶性添加剤 (c)、とを混合する。高吸水性樹脂 (a) に対して、オキセタン化合物 (b)、および、前記オキセタン化合物と異なる構造の第2の架橋剤 (d) とを混合する。高吸水性樹脂 (a) に対して、オキセタン化合物 (b)、および、前記オキセタン化合物と異なる少なくとも1つの水酸基を有する化合物 (e) を混合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋構造を有する高吸水性樹脂を主成分とする吸水剤の製造方法であって、高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)、および、水中で酸性を示す水溶性添加剤(c)、とを混合することを特徴とする吸水剤の製造方法。

【請求項2】 架橋構造を有する高吸水性樹脂を主成分とする吸水剤の製造方法であって、高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)、および、前記オキセタン化合物と異なる構造の第2の架橋剤(d)とを混合することを特徴とする吸水剤の製造方法。

【請求項3】 架橋構造を有する高吸水性樹脂を主成分とする吸水剤の製造方法であって、高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)、および、前記オキセタン化合物と異なる少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)を混合することを特徴とする吸水剤の製造方法。

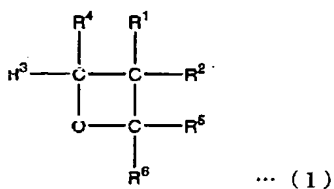
【請求項4】 該水溶性添加剤(c)の溶解度が水100gに対して0.1g以上であり、水中でのpHが5以下である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 該水溶性添加剤(c)が無機酸、有機酸、多価酸の酸性塩から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または4に記載の吸水剤の製造方法。

【請求項6】 該第2の架橋剤(d)が多価金属塩および/または多価アルコールである請求項2記載の製造方法。

【請求項7】 該オキセタン化合物(b)が、下記の構造式(1)で表されるオキセタン化合物である、請求項1記載の吸水剤の製造方法。

【化1】



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は別個に水素原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基、置換アルケニル基又は置換芳香族基を表す。)

【請求項8】 高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)ならびに、該水溶性添加剤(c)および該第2の架橋剤(d)および該少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)から選ばれる1種以上の化合物を混合した後、更に100～230℃で加熱処理することを特徴とする請求項1～3に記載の吸水剤の製造方法。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の方法により製造されることを特徴とする吸水剤。

【請求項10】 高吸水性樹脂をオキセタン化合物で処

理して得られ、且つ架橋構造を有する高吸水性樹脂を主成分とする吸水剤であって、吸水剤中に残存する未反応のオキセタン化合物が100ppm以下であること、および/または、オキセタン化合物の反応率が80%以上であることを特徴とする吸水剤。

【請求項11】 請求項9または10記載の吸水剤を含む糞、尿ないし血液の吸収用衛生材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水剤の製造方法、および吸水剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の吸水性物品には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とし高吸水性樹脂(吸水剤)が幅広く使用されている。

【0003】このような高吸水性樹脂は、例えば、日本工業規格(JIS)K7223-1996に記載されており既に公知である。

【0004】上記の高吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、及びカチオン性モノマーの架橋体等が知られている。

【0005】上記の高吸水性樹脂が備えるべき特性として、従来より体液等の水性液体に接した際の優れた吸水量や吸水速度、ゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力等が唱えられている。そして、従来よりこれらの特性を複数併せ持ち、紙オムツや生理用ナプキン等の吸水性物品に用いられた場合に、優れた性能(吸収特性)を示す高吸水性樹脂(吸水剤)が種々提案されている。

【0006】例えば、高吸水性樹脂の無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率等の吸収特性をバランス良く改良する方法として高吸水性樹脂の表面近傍を架橋する技術が知られており、これまでに様々な方法が開示されている。その例として、多価アルコールを用いる方法(特開昭58-180233号公報、特開昭61-16903号公報)、多価グリシジル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物、多価イソシアネート化合物を用いる方法(特開昭59-189103号公報)、グリオキシサルを用いる方法(特開昭52-117393号公報)、多価金属を用いる方法(特開昭51-136588号公報、特開昭61-257235号公報、特開昭62-7745号公報)、シランカップリング剤を用いる方法(特開昭61-211305号公報、特開昭61-252212号公報、特開昭61-264006号公報)、アルキレンカーボネートを用いる方法(独国特許

第4020780号公報)、オキサゾリジノンを用いる方法(WO99/42494号公報)、多価オキサゾリジノンを用いる方法(WO99/43720号公報)、オキサジンを用いる方法(WO00/31153号公報)、オキサゾリン化合物を用いる方法(特開2000-197818号公報)等が知られている。しかし、かかる吸水性樹脂の表面架橋において、用いられる架橋剤の安全性の問題や反応性の問題がある。すなわち、一般に架橋剤がエポキシ等の反応性の高い官能基を有している化合物の場合、低い温度で反応が行えるものの架橋剤自体が皮膚刺激性を有しており、残存量等のコントロールを厳密に行う必要があり、また残存量低減のためにもプロセス上煩雑な作業が必要となる等の問題点があった。それに対して、安全性の高い多価アルコール等の架橋剤は架橋剤の反応性が低いため、架橋反応の高温や長時間が必要であり、場合によっては高吸水性樹脂が加熱により着色したり、劣化する可能性があった。さらに、高吸水性樹脂(吸水剤)を製造する上で、より少ないエネルギーで効率よく製造することが地球環境を保護する面からも求められており、また、生産性を向上し、製造工程での吸水性樹脂の熱劣化を防止するためにも好ましい。そこで、反応性の低い架橋剤の改善が求められている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものである。すなわち、本発明は、無加圧下吸水倍率と加圧下吸水倍率のバランスなどの吸収特性に優れ、安全性に優れた吸水剤を低温、短時間で製造する方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、低温、短時間で吸水剤を製造し、吸収特性に優れた吸水剤を鋭意検討した結果、特定の化合物と添加剤を吸水性樹脂の架橋剤として用いることで上記課題が解決することを見出し本発明を完成させるに至った。

【0009】すなわち、本発明の吸水剤の製造方法は、架橋構造を有する高吸水性樹脂を主成分とする吸水剤の製造方法であって、高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)、および、水中で酸性を示す水溶性添加剤(c)、とを混合する。

【0010】また、本発明の吸水剤の製造方法は、架橋構造を有する高吸水性樹脂を主成分とする吸水剤の製造方法であって、高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)、および、前記オキセタン化合物と異なる構造の第2の架橋剤(d)とを混合する。

【0011】また、本発明の吸水剤の製造方法は、架橋構造を有する高吸水性樹脂を主成分とする吸水剤の製造方法であって、高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)、および、前記オキセタン化合物と異なる少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)を混合

する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

#### (1) 架橋構造を有する高吸水性樹脂

本発明でいう高吸水性樹脂とは水膨潤性水不溶性の架橋重合体のことであり、必須に自重の3倍以上、さらには10倍以上、好ましくは50～1000倍という多量の水あるいは生理食塩水を吸収し、アニオン性、ノニオン性、カチオン性のヒドロゲルを形成する架橋重合体である。なお、本発明でいう水不溶性とは水可溶成分が必須に50重量%以下、好ましくは25重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下、特に好ましくは10重量%以下のものが用いられる。これらの測定法は実施例で規定する。また、本発明でいう吸水剤とは高吸水性樹脂を主成分、好ましくは70重量%以上、さらには85重量%～100重量%含有する改質された高吸水性樹脂のことであり、好ましくは表面近傍が架橋された高吸水性樹脂である。本発明で高吸水性樹脂としては、必要によりグラフトさせたポリアクリル酸部分中和物架橋体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の1種または2種以上を挙げられ、好ましくは、水溶性不飽和単量体の架橋重合物が用いられる。これらの高吸水性樹脂は1種または混合物でも用いられるが、中でもカルボキシル基を有するものの1種またはその混合物が好ましく、最も好ましくは、必要によりグラフト主鎖を含みアクリル酸及び/又はその塩(中和物)を主成分とする単量体を重合・架橋することにより得られる、必要によりグラフトさせたポリアクリル酸部分中和物架橋体である。上記アクリル酸塩としては、アクリル酸のナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等を例示することができる。上記高吸水性樹脂はその構成単位としてアクリル酸0モル%～50モル%およびアクリル酸塩100モル%～50モル%(但し、両者の合計量は100モル%以下とする)の範囲にあるものが好ましく、アクリル酸10モル%～40モル%およびアクリル酸塩90モル%～60モル%(但し、両者の合計量は100モル%以下とする)の範囲にあるものがより好ましい。上記塩を形成させるための高吸水性樹脂の中和は重合前に単量体の状態で行っても良いし、あるいは重合途中や重合後に重合体の状態で行っても良いし、それらを併用してもよい。本発明で用いる高吸水性樹脂を得るための単量体は、必要に応じて上記アクリル酸(塩)以外の単量体を含有し

ていてもよい。本発明において、アクリル酸（塩）以外の単量体を用いる場合には物性面から、該アクリル酸（塩）以外の単量体は主成分として用いるアクリル酸及びその塩との合計量に対して、好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下の割合である。

【0013】本発明に用いられる高吸水性樹脂を得るために上述の単量体を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、物性面から水溶液重合や逆相懸濁重合が好ましい。尚、上記単量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～60重量%であり、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよい。

【0014】上記の重合を開始させる際には、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 $\alpha$ -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の光重合開始剤を用いることができる。さらに、還元剤を併用しレドックス系開始剤とすることもできる。還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の（重）亜硫酸（塩）、L-アスコルビン酸（塩）、第一鉄塩等の還元性金属（塩）、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら重合開始剤や還元剤の使用量は通常0.001～2モル%、好ましくは0.01～0.1モル%である。

【0015】また、反応系に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合反応の開始を行ってもよいし、さらに、上記重合開始剤を併用してもよい。尚、上記重合反応における反応温度は特に限定されるものではないが、15～130℃の範囲が好ましく、20～110℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間や圧力も特に限定されるものではなく、単量体や重合開始剤の種類、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。

【0016】前記高吸水性樹脂としては、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子中に、2個以上の重合性不飽和基や、2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合又は反応させたものがさらに好ましい。

【0017】これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピ

レングリコール、グリセリン、ポリエチレンイミンなど挙げるができる。また、本発明の架橋剤である後述のオキセタン化合物を用いても良い。これら内部架橋剤は単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。好ましくは重合性二重結合を複数有する内部架橋剤が使用され、これら内部架橋剤の使用量は物性面から前記単量体に対して好ましくは0.005～2モル%、さらに好ましくは0.02～0.5モル%、特に好ましくは0.04～0.2モル%で適宜決定される。

【0018】尚、上記重合に際しては、反応系に、炭酸（水素）塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒等の各種発泡剤；澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子；各種界面活性剤；キレート剤；次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤を添加してもよい。グラフト重合させる場合、親水性高分子は単量体に対して30重量%以下、好ましくは10重量%以下で用いられる。なお、アクリル酸以外の単量体や用いられる架橋剤、さらに、重合時の添加剤など、高吸水性樹脂の製造方法は公知の方法が広く用いられ、下記に示した特許も本願に適用できる。なお、逆相懸濁重合とは単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合方法であり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同5244735号などの米国特許に記載されている。水溶液重合は分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許4625001号、同4873299号、同4286082号、同4973632号、同4985518号、同5124416号、同5250640号、同5264495号、同5145906号、同5380808号などの米国特許や、欧州特許0811636号、同0955086号、同0922717号などの欧州特許、WO2001/38402号などの国際特許に記載されている。上記架橋重合体が水溶液重合で得られたものでゲル状である場合、すなわち含水ゲル状架橋重合体である場合、該架橋重合体は、必要に応じて乾燥し、乾燥の前および／または後で通常粉砕されて高吸水性樹脂とする。また、乾燥は通常60℃～250℃、好ましくは100℃～220℃、より好ましくは120℃～200℃の温度範囲で、乾燥時間は10分～12時間、好ましくは20分～6時間、より好ましくは30分～3時間の範囲である。

【0019】本発明に用いることのできる高吸水性樹脂の含水率は特に限定されないが、好ましくは含水率は0重量%以上400重量%以下、より好ましくは0.2重量%以上40重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以上10重量%以下である。また本発明の製造方法に

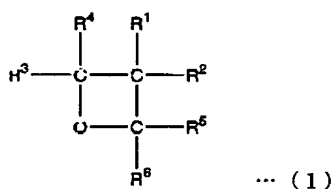
用いることのできる高吸水性樹脂としては粒子状のものを挙げることができる。高吸水性樹脂の粒径は、重合反応により得られた乾燥粉碎前のゲル状の平均粒径が1000 $\mu$ mを超えるようなものも使用できるが、通常、重量平均粒径が10 $\mu$ m～1000 $\mu$ m、好ましくは50 $\mu$ m～800 $\mu$ m、より好ましくは75 $\mu$ mを越えて700 $\mu$ m以下、特に好ましくは150 $\mu$ mを越えて600 $\mu$ m以下のものである。さらに好ましくは吸水性樹脂中の微粉末（例えば100 $\mu$ m以下）の粒子は少ない方が好ましく、具体的には10重量%以下、さらには5重量%以下、特に1重量%以下であることが好ましい。このようにして得られた架橋構造を有する吸水性樹脂の粒子形状は、球状、破碎状、不定形状等特に限定されるものではないが、粉碎工程を経て得られた不定形破碎状のものが好ましく使用できる。

#### 【0020】(2) オキセタン化合物

本発明に記載のオキセタン化合物とは1分子中に少なくともオキセタン構造を1つ以上有する化合物である。好ましくは、下記の構造式(1)で示されるものを用いることができる。

#### 【0021】

#### 【化2】



【0022】(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は別個に水素原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基、置換アルケニル基又は置換芳香族基を表す。)

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、別個に水素原子、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基、置換アルケニル基又は置換芳香族基を表すが、好ましくは、R<sup>1</sup>が水素原子、水酸基、アルキル基、置換アルキル基、R<sup>2</sup>が水素原子、水酸基、アルキル基、置換アルキル基、R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>が別個に水素原子、水酸基、アルキル基であり、より好ましくは、R<sup>1</sup>が水素原子、水酸基、C1～6のアルキル基、水酸基を有するC1～6の置換アルキル基、R<sup>2</sup>が水素原子、水酸基、C1～6のアルキル基、水酸基を有するC1～6の置換アルキル基、R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>が水素原子である。また、該オキセタン化合物は、水に不溶であっても良いが、水溶性であることが好ましく、25℃の水100gに対して0.5g以上、より好ましくは1g以上、さらに好ましくは、5g以上溶解するものである。

【0023】具体的には、オキセタン、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、

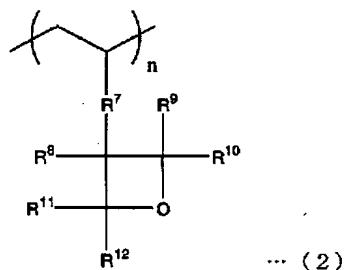
3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノールなどオキセタン環および水酸基を有する化合物、3-メチル-3-アミノメチルオキセタン、3-エチル-3-アミノメチルオキセタンなどオキセタン環およびアミノ基を有する化合物、3-クロロメチル-3-メチルオキセタン、3-クロロメチル-3-エチルオキセタンなどのハロゲンを有する化合物、3-メチル-3-アリルオキシメチルオキセタン、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキセタン、3-メチル-3-(メタ)アクリルオキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(メタ)アクリルオキシメチルオキセタン、3-メチル-3-(2-プロペニルオキシ)メチルオキセタン、3-エチル-3-(2-プロペニルオキシ)メチルオキセタン、3-メチル-3-(2-メチル-2-プロペニルオキシ)メチルオキセタン、3-エチル-3-(2-メチル-2-プロペニルオキシ)メチルオキセタンなど脂肪族不飽和基を有する化合物、3-メチル-3-フェニルオキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェニルオキシメチルオキセタン、3-メチル-3-ベンジルオキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ベンジルオキシメチルオキセタンなどの芳香族不飽和基を有する化合物が挙げられる。また、前記水酸基、アミノ基、ハロゲンを有するオキセタン化合物をエステル化、アミド化、エーテル化してもよく、例えば、グリコール酸、乳酸、酢酸、プロピオン酸、グルタル酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸、リンゴ酸、クエン酸、ポリアクリル酸と水酸基を有するオキセタン化合物とのエステル化物(例えば酒石酸と3-メチル-3-オキセタンメタノールとのジエステル化物)、あるいはアミノ基を有するオキセタン化合物とのアミド化物、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、トールアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジブロモメタン、ジクロロメタン、ジヨードメタン、1,1-ジブロモエタン、1,2-ジブロモエタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジヨードエタン、1,2-ジブromoプロパン、1,2-ジクロロプロパン、1,3-ジブromoプロパン、1,3-ジクロロプロパン、1,3-ジヨードプロパン、1,2,3-

トリブロモプロパン、1, 2, 3-トリクロロプロパン、2, 2-ジブロモプロパン、1, 3-ジブロモプロパン、1, 4-ジブロモプロパン、1, 4-ジクロロプロパン、2, 3-ジクロロプロパン、ベンジルブロミド等とオキセタン化合物とのエーテル化物が挙げられる。

【0024】また、本発明のオキセタン化合物としてはオキセタン骨格は1つに限定されることなく、オキセタン骨格を複数もつ化合物でも良い。オキセタン骨格とは、特に酸素原子を有する4員環エーテル構造をもつ環状構造であり、具体的には、下記一般式(2)、または、下記一般式(3)で表される構造を少なくとも1つ以上有するジ、トリ、テトラ、ポリオキセタン化合物(高分子量体)などを挙げることができる。

【0025】

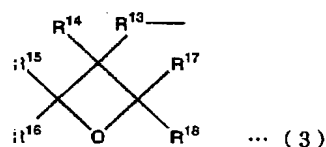
【化3】



【0026】(式中R<sup>7</sup>は酸素原子、アルキル基、芳香族基、置換アルキル基又は置換芳香族基を表し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は別個に水素原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基、置換アルケニル基又は置換芳香族基を表し、nは1以上の整数である。)

【0027】

【化4】

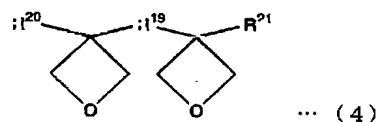


【0028】(式中R<sup>13</sup>は酸素原子、アルキル基、芳香族基、置換アルキル基、置換アルケニル基又は置換芳香族基を表し、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は別個に水素原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基、置換アルケニル基又は置換芳香族基を表す。)

上記オキセタン骨格を複数有する多価オキセタン化合物の例としては、下記一般式(4)で表されるものをあげることができる。

【0029】

【化5】



【0030】(式中R<sup>19</sup>は酸素原子、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基、置換アルケニル基又は置換芳香族基、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>は別個に水素原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基、置換アルケニル基又は置換芳香族基を表す。)

本発明におけるオキセタン化合物の使用量は、高吸水性樹脂の固形分100重量部に対して好ましくは0.02~10重量部、さらに好ましくは0.05~5重量部、より好ましくは0.1~4重量部、特に好ましくは0.2~3重量部の範囲である。上記の範囲内でオキセタン化合物を用いることにより、尿や汗、経血等の体液(水性液体)に対する吸収特性をさらに一層向上させることができる。オキセタン化合物の使用量が0.02重量部未満では、高吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度をほとんど高めることができず、吸収特性が向上しない場合がある。また、オキセタン化合物の使用量が10重量部より多い場合には、該オキセタン化合物が過剰となり、不経済であるとともに、架橋密度を適正な値に制御することが困難となり吸水倍率が向上しない恐れがある。

【0031】(3-1)オキセタンとともに添加される化合物—水中で酸性を示す水溶性添加剤(c)

本発明は、高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)、ならびに、水中で酸性を示す水溶性添加剤(c)および前記オキセタン化合物と異なる構造の第2の架橋剤(d)および前記オキセタン化合物と異なる少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)から選ばれた少なくとも1種の添加剤を混合することの特徴とする吸水剤の製造方法であり、以下、まず、オキセタン化合物と異なる水中で酸性を示す水溶性添加剤(c)について、説明する。本発明に用いられる添加剤は、水中で酸性を示す水溶性添加剤(c)である。該水中で酸性を示す水溶性添加剤(c)を用いることにより、架橋反応をより加速し、さらに吸水剤の物性を向上することができる。本発明の水溶性添加剤(c)として、水溶性とは水100gに対する溶解度(水温度25℃)が好ましくは0.5g以上、さらに好ましくは5g以上、より好ましくは10g以上である。また、酸性とは該水溶液(水1kgに水溶性添加剤0.025モルを溶解した溶液)25±1℃でのpHが好ましくは5.5以下、より好ましくは4.5以下、さらに好ましくは3.0以下である。好ましくは該水中で酸性を示す水溶性添加剤(c)とは、無機酸、有機酸、多価酸の酸性塩から選ばれる。これらの無機酸、有機酸、多価酸の酸性塩としては、具体的には、硫酸、リン酸、塩酸、クエン酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、

酢酸、酒石酸、乳酸、硼酸、ピルビン酸、フマル酸、プロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、マロン酸、酪酸、イソ酪酸、イミジノ酢酸、リンゴ酸、イセチオン酸、シトラコン酸、アジピン酸、イタコン酸、クロトン酸、シュウ酸、サリチル酸、没食子酸、ソルビン酸、グルコン酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸二水素ナトリウム、酸性ピロリン酸ソーダ、酸性メタリン酸ソーダ、硫酸水素ナトリウム、硫酸アルミニウム・14~18水和物、塩化アルミニウム・6水和物、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム・24水和物、硫酸アルミニウムアンモニウム・12水和物、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、燐酸ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウムが好ましく、硫酸、リン酸、コハク酸、乳酸、クエン酸、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸ジルコニウムがより好ましく、特に硫酸アルミニウムが好ましく用いられる。酸基を有する化合物(c)の使用量は、その種類や反応条件などで適宜決定されるが、後記(d)、(e)と同様、通常、高吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部、さらに好ましくは0.5~4重量部の範囲で使用される。

【0032】(3-2)オキセタンとともに添加される化合物-前記オキセタン化合物と異なる構造の第2の架橋剤(d)

本発明では、高吸水性樹脂(a)に対して、前記オキセタン化合物と異なる構造の第2の架橋剤(d)を混合することを特徴とする吸水剤の製造方法をも提供し、以下、次いで、前記オキセタン化合物と異なる構造の第2の架橋剤(d)について、説明する。本発明で用いられる前記オキセタン化合物と異なる構造の第2の架橋剤(d)としては、上記重合体が有する官能基と反応可能な化合物であれば、特に限定されるものではない。該第2の架橋剤(d)を用いることにより、架橋反応をより加速し、さらに吸水剤の物性を向上することができる。

【0033】用いられる第2の架橋剤(d)としては、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,3,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アル

コール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；1,3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、1,3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。なお、用いられる第2の架橋剤(d)は、特開昭58-180233号公報、特開昭61-16903号公報、特開昭59-189103号公報、特開昭52-117393号公報、特開昭51-136588号公報、特開昭61-257235号公報、特開昭62-7745号公報、特開昭61-211305号公報、特開昭61-252212号公報、特開昭61-264006号公報、独国特許第4020780号公報、WO99/42494号公報、WO99/43720号公報、WO00/31153号公報、特開2000-197818号公報などに例示されており、これらを含めて公知の架橋剤が用いられる。

【0034】上記第2の架橋剤(d)の使用量は、その種類や反応条件などで適宜決定されるが、前記(c)や後記(e)と同様、通常、高吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部、さらに好ましくは0.1~4重量部の範囲で使用される。該第2の架橋剤(d)は好ましくは、前記の水溶性添加剤(c)と同様に水溶性であることが好ましく、水溶性とは水100gに対する溶解度(水温度25℃)が好ましくは0.5g以上、さらに好ましくは5g以上、より好ましくは10g以上である。



さらに、上記例示の架橋剤のうち、好ましくは、第2の架橋剤(d)として、多価アルコール化合物および／または多価金属塩が用いられ、さらに、好ましくは、多価金属塩が用いられ、具体的には、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムの14～18水和物、塩化アルミニウム、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、鉄化合物、マグネシウム化合物、であることが好ましい。また、さらに、該第2の架橋剤(d)は前記の中で酸性を示す水溶性添加剤(c)であってもよく、(e)でもよいが、好ましくは、水溶性添加剤(c)が該第2の架橋剤(d)とを兼ねることである。

【0035】(3-3) オキセタンとともに添加される化合物—前記オキセタン化合物と異なる少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)

本発明では、高吸水性樹脂(a)に対して、前記オキセタン化合物と異なる少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)を混合することを特徴とする吸水剤の製造方法をも提供し、以下、次いで、前記オキセタン化合物と異なる少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)について、説明する。本発明で用いられる前記オキセタン化合物と異なる少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)としては、少なくとも1つの水酸基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。該少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)を用いることにより、架橋反応をより加速し、さらに吸水剤の物性を向上することができる。該少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)は好ましくは、前記の水溶性添加剤(c)と同様に水溶性であることが好ましく、水溶性とは水100gに対する溶解度(水温度25℃)が好ましくは0.5g以上、さらに好ましくは5g以上、より好ましくは10g以上である。さらに具体的に該少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)として、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類が挙げられる。また、さらに、該少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)は

前記の中で酸性を示す水溶性添加剤(c)であってもよく、第2の架橋剤(d)でもよいが、好ましくは、該少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)が該第2の架橋剤(d)とを兼ねることである。該少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)の使用量は、その種類や反応条件などで適宜決定されるが、前記(c)(d)と同様、通常、高吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.1～4重量部の範囲で使用される。

【0036】(4) 高吸水性樹脂(a)への前記(b)～(e)の混合

本発明は、高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)、および、水中で酸性を示す水溶性添加剤(c)、前記オキセタン化合物と異なる構造の第2の架橋剤(d)、前記オキセタン化合物と異なる少なくとも1つの水酸基を有する化合物(e)から選ばれる少なくとも1種の添加剤を混合することを特徴とする吸水剤の製造方法であり、以下、それらの混合方法について説明する。高吸水性樹脂(a)に対して、オキセタン化合物(b)および前記(c)～(e)から選ばれる少なくとも1種の添加剤の混合は、前記オキセタン化合物(b)を混合したのち前記(c)～(e)を混合してもよく、逆に前記(c)～(e)を混合したのちにオキセタン化合物(b)してもよいが、好ましくは、オキセタン化合物(b)および前記(c)～(e)が予め混合されたのちに、該混合物が前記高吸水性樹脂(a)に混合される。オキセタン化合物(b)および前記(c)～(e)から選ばれる少なくとも1種の添加剤の混合は、シクロヘキサン、ペンタン等の有機溶媒中に該高吸水性樹脂(a)を分散させた状態で行ってもよいが、好ましくは、例えば、必要により水及び／または親水性有機溶媒を含む前記の混合物が前記高吸水性樹脂(a)に対して直接噴霧あるいは滴下され混合される。噴霧される液滴の大きさは好ましくは300μm以下、さらには200μm以下である。本発明において、高吸水性樹脂(a)に対してオキセタン化合物(b)および前記(c)～(e)を混合する場合、水(f)を更に添加することが好ましい。水の添加は混合前、混合中、混合後のいずれの場合でも良いが、工程の簡便さから水とを前記(c)～(e)と同時に混合することが好ましく、より好ましくは水分散液、あるいは、水溶液の形で添加混合する方法である。この際、使用される水の量は高吸水性樹脂(a)100重量部に対し、0.5～10重量部、好ましくは0.5～3重量部の範囲である。水の使用量が10重量部を越えると吸水倍率が低下してしまうことがある。0.5重量部よりも少ないと、加圧下吸水倍率を向上させることができなくなるおそれがある。また、本発明において高吸水性樹脂(a)に対してオキセタン化合物(b)および前記(c)～(e)を混合する場合、上

記水(f)以外に、前記(c)～(e)以外の親水性有機溶媒(g)を併用してもよい。

【0037】用いられる親水性有機溶媒(g)としては、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ(ポリ)エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ε-カプロラクタム、N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類などが挙げられる。使用される親水性有機溶媒の量は、吸水性樹脂の種類や粒度によって異なるが、通常、吸水性樹脂100重量部に対し0～10重量部、好ましくは0～5重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲である。さらに、本発明では混合性や物性改良のため、界面活性剤や不活性無機微粒子粉末などの添加剤を用いてもよい。用いられる界面活性剤や不活性無機微粒子粉末は、米国特許第5164459号公報、欧州特許第827753号公報、欧州特許第349240号公報、欧州特許第761241号公報などに例示される。前記混合に用いられる好適な混合装置は、均一な混合を確実にするため大きな混合力を生み出せることが必要である。本発明に用いることのできる混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーディスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等が好適である。

#### 【0038】(5) 加熱処理

本発明の吸水剤の製造方法では、本発明において高吸水性樹脂(a)に対してオキセタン化合物(b)および前記(c)～(e)を混合後または混合と同時に、好ましくは、加熱処理あるいは光照射処理を行う。本発明で加熱処理を行う場合、加熱温度及び時間は適宜決定されるが、処理時間は好ましくは1～180分が好ましく、より好ましくは3～120分、さらに好ましくは5～100分であり、処理温度は好ましくは60～250℃、より好ましくは100～220℃、さらに好ましくは120～200℃である。加熱温度が60℃未満では、加熱処理に時間がかかり生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な架橋が達成されず、優れた吸水剤が得られなくなる恐れがある。また処理温度が250℃を越えると、得られる吸水性樹脂がダメージを受け、吸水倍率に優れたものが得られにくいことがある。加熱処理は通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができ、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、熱風循環型乾燥器および赤外線乾燥機が例示される。なお、加熱処理にかかわって、本発明において光照射処理を行う場合には、紫外線を照射することが好ましく、また、光重合開始剤を使用することができる。

#### 【0039】(6) 吸水剤

本発明の吸水剤は、高荷重下でも高吸収能を示し、具体的には、0.9重量%生理食塩水に対する加圧下吸水倍率(4.83kPa)が好ましくは15(g/g)以上、より好ましくは20(g/g)以上、さらに好ましくは23(g/g)以上、さらにより好ましくは25(g/g)以上の吸水剤を得ることができる。また、無加圧下吸水倍率も好ましくは24(g/g)以上、より好ましくは27(g/g)以上、さらに好ましくは30(g/g)以上の吸水剤を得ることができる。また、吸水剤の生理食塩水流れ誘導性(Saline Flow Conductivity/略称SFC)も $10(10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1})$ 以上、さらには $20 \sim 200(10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1})$ とされる。上記の本発明に係る吸水剤の製造方法においては、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、二酸化珪素や酸化チタン等の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコールやポリエチレニミンなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱硬化性樹脂等を添加する等、吸水性樹脂に種々の機能を付与する工程を含んでいてもよい。本発明の吸水剤の含水率、平均粒径や微粉量は好ましくは前述の高吸水性樹脂の範囲であり、本発明の吸水剤はシート状にしても良いが、好ましくは、乾燥した粒子状吸水剤とされる。さらに吸水剤中の可溶分量は前述の高吸水性樹脂の範囲が好ましい。

【0040】さらに、本発明では、高吸水性樹脂をオキセタン化合物で処理して得られる吸水剤であって、吸水剤中に残存する未反応のオキセタン化合物が100ppm以下であること、および/または、オキセタン化合物の反応率が80%以上であることを特徴とする吸水剤、をも提供する。すなわち、本発明では、その残存オキセタン化合物量が100ppm以下、さらには50ppm以下、特に10ppm以下であることが好ましく、および/または、オキセタン化合物の反応率が80%以上、さらには90%以上、特に95%以上であることが好ましい。また、該吸水剤の粒度は、吸水剤全体の重量に対して、 $850 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲の粒度が90%以上であることが好ましい。また、該吸水剤は、高吸水性樹脂の固形分100重量部に対してオキセタン化合物を好ましくは0.02～10重量部、さらに好ましくは0.05～5重量部、より好ましくは0.1～4重量部、特に好ましくは0.2～3重量部の範囲で処理してなることが好ましい。また、該吸水剤の吸収能(無加圧下吸水倍率、0.9重量%生理食塩水に対する加圧下吸水倍率(4.83kPa)、SFC)は前述の範囲であることが好ましい。該吸水剤は、高物性で残存架橋剤も極めて少なく、さらに好ましい。

#### 【0041】(7) 本発明の吸水剤を含む 糞、尿ない

### し血液の吸収用衛生材料

本発明に係る糞、尿ないし血液の吸収用衛生材料は、前記の本発明に係る吸水剤を含んでなることを特徴としている。本発明の衛生材料品は体液等を吸収する吸収体からなる吸収層を有してなる。本発明の衛生材料としては例えば、幼児用、大人用、あるいは、失禁者用の使い捨ておむつやパッド、または、女性用の経血吸収用ナプキンなどが挙げられる。上記使い捨ておむつ、経血吸収用ナプキンの構造は従来周知の構造と同様に種々の構造を採用することができ、また、表面シートと背面シートの材料等も従来用いられているものを特に制限することなく用いることができる。本発明に係る衛生材料は本発明の吸水剤を用いて製造された吸収体からなるので、高吸収性等、本発明の吸水剤の有する効果を発現でき、また、衛生材料の製造時に吸湿性の高い吸水剤を用いることによって起こる問題点が少ない効果を発現できる。吸収体の構造は一般の吸水性物品に用いられる構造であれば特に制限はなく、例えば、シート状に成形した親水性繊維材料の間に吸水剤を配する、いわゆるサンドイッチ構造の吸収体や、親水性繊維材料と吸水剤を混合したものを成形した、いわゆるブレンド構造の吸収体が挙げられる。上記吸収体における吸水剤と親水性繊維材料の重量比は、例えば、吸水剤：親水性繊維材料＝20：80～100：0であることが好ましく、通常、30：70～100：0である。これらの比率は使用目的により適宜選択することができるものである。

#### 【0042】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、吸水剤および吸水性樹脂の諸物性は以下の方法で測定した。

#### (1) 無加圧下吸水倍率

高吸水性樹脂ないし吸水剤0.2gを不織布製の袋(60mm×60mm)に均一に入れ、室温の0.9重量%生理食塩水中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250G(250×9.81m/sec<sup>2</sup>)で3分間水切りを行った後、袋の重量W1(g)を測定した。また、同様の操作を高吸水性樹脂ないし吸水剤を用いずに行い、その時の重量W0(g)を測定した。そして、これらW1、W0から、次式に従って無加圧下吸水倍率(g/g)を算出した。

$$\text{無加圧下吸水倍率 (g/g)} = (W1(g) - W0(g)) / 0.2(g)$$

なお、イオン交換水で吸水倍率を測定する場合、高吸水性樹脂ないし吸水剤0.02gで測定する。

#### 【0043】(2) 加圧下吸水倍率

内径60mmのプラスチックの支持円筒の底に、ステンレス製400メッシュの金網(目の大きさ38μm)を融着させ、該網上に高吸水性樹脂ないし吸水剤0.90gを均一に散布し、その上に、高吸水性樹脂ないし吸

水剤に対して4.83kPaの荷重を均一に加えることができるよう調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との隙間が生じず、かつ上下の動きが妨げられないピストンと荷重とをこの順に載置し、この測定装置一式の重量Wa(g)を測定した。

【0044】直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルターを置き、0.9重量%生理食塩水をガラスフィルターと同じレベルになるように加える。その上に、直径90mmの濾紙を載せ、表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。

【0045】上記測定装置一式を前記湿った濾紙上に載せ、液を荷重下で吸収させる。1時間後、測定装置一式を持ち上げ、その重量Wb(g)を測定する。そして、Wa、Wbから、次式に従って加圧下吸水倍率(g/g)を算出した。

$$\text{加圧下吸水倍率 (g/g)} = (Wb(g) - Wa(g)) / \text{吸水剤の重量 (0.9g)}$$

#### 【0046】(3) 重量平均粒径

粉碎後の高吸水性樹脂ないし吸水剤を目開き850μm、600μm、500μm、425μm、300μm、212μm、150μm、106μm、75μmなどのJIS標準ふるいで篩い分けし、残留百分率Rを対数確率紙にプロットした。これにより、重量平均粒子径(D50)を読み取った。

#### 【0047】(4) 可溶分量

高吸水性樹脂ないし吸水剤0.5gを1000mlのイオン交換水中に分散させ、16時間攪拌した後、膨潤ゲルを濾紙で濾過した。そして、得られた濾液中の水溶性高分子、すなわち、高吸水性樹脂ないし吸水剤から溶出した可溶分量(重量%、対高吸水性樹脂ないし吸水剤)をコロイド滴定により測定した。

#### 【0048】(5) 生理食塩水流れ誘導性(SFC)試験(特表平9-509591参照)

特表平9-509591の生理食塩水流れ誘導性(SFC)試験に準じて行った。容器に均一に入れた高吸水性樹脂ないし吸水剤(0.900g)を人工尿(1)中で0.3psi(2.07kPa)の加圧下、60分間膨潤させ、膨潤したゲルのゲル層の高さを記録し、次に0.3psi(2.07kPa)の加圧下、0.69重量%塩化ナトリウム水溶液を、一定の静水圧でタンクから膨潤したゲル層を通液させる。このSFC試験は室温(20～25℃)で行った。コンピューターと天秤を用い、時間の関数として20秒間隔でゲル層を通過する液体量を10分間記録する。膨潤したゲル(の主に粒子間)を通過する流速F<sub>s</sub>(t)は増加重量(g)を増加時間(s)で割ることによりg/sの単位で決定する。t<sub>0</sub>と10分間の間に得たデータだけを流速計算に使用し、t<sub>0</sub>と10分間の間に得た流速を使用してF<sub>s</sub>(t=0)の値、つまりゲル層を通る最初の流速を計算する。F<sub>s</sub>(t=0)はF<sub>s</sub>(t)対時間の最小2乗法の

結果を $t=0$ に外挿することにより計算される。人工尿(1)は、塩化カルシウムの2水和物0.25g、塩化カリウム2.0g、塩化マグネシウムの6水和物0.50g、硫酸ナトリウム2.0g、りん酸2水素アンモニウム0.85g、りん酸水素2アンモニウム0.15g、および、純水994.25gを加えたものを用いた。

【0049】生理食塩水流れ誘導性

$$= (F_s(t=0) \times L_0) / (\rho \times A \times \Delta P)$$

$$= (F_s(t=0) \times L_0) / 139506$$

ここで、

$F_s(t=0)$ : g/sで表した流速

$L_0$ : cmで表したゲル層の高さ

$\rho$ : NaCl溶液の密度(1.003g/cm<sup>3</sup>)

$A$ : セル中のゲル層上側の面積(28.27cm<sup>2</sup>)

$\Delta P$ : ゲル層にかかる静水圧(4920dyne/cm<sup>2</sup>)

また、SFC値の単位は(10<sup>-7</sup> × cm<sup>3</sup> × s × g<sup>-1</sup>)である。

未反応(残存)オキセタン化合物量の測定

高吸水性樹脂ないし吸水剤1.0gを0.9重量%の生理食塩水100g中に分散させ、1時間攪拌した後、膨潤ゲルを濾紙で濾過した。そして、得られた濾液中の未反応(残存)オキセタン化合物量、すなわち、高吸水性樹脂ないし吸水剤から溶出したオキセタン化合物量(ppm、対高吸水性樹脂ないし吸水剤)を液体クロマトグラフィーにより測定した。また、オキセタン化合物の反応率は、処理したオキセタン化合物量および前記残存オキセタン化合物量の測定値より計算した。

【0050】(参考例1)…高吸水性樹脂(a)の製造  
シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g(単量体濃度39重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート(n=9)7.70gを溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、30分間脱気した。続いて、反応液に過硫酸アンモニウム2.9gおよび1重量%L-アスコルビン酸水溶液4.3gを攪拌しながら添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら、20~90℃で重合を行い、重合が開始して35分後に含水ゲル状架橋重合体(1)を取り出した。得られた含水ゲル状架橋重合体(1)は、その径が約10mm以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体(1)を目開き300μmの金網上に広げ、175℃で60分間熱風乾燥した。次いで、ロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き850μmおよび106μmのJIS振動ふるい網で分級することで高吸水性樹脂(A)を得た。得られた高吸水性樹脂(A)の可溶分量は10重量%、含

水率は5重量%、重量平均粒径(D50)は470μmであった。

(実施例1、2)…水中で酸性を示す化合物(c)/第2の架橋剤(d)の使用

参考例1で得られた高吸水性樹脂(A)500gに対して、3-エチル-3-オキセタンメタノール2.0g、イオン交換水30.0g、硫酸アルミニウム・14~18水和物2.5gの混合液からなる表面処理剤を回転式混合機を用いてスプレー混合した後、ジャケット温度を212℃に設定した攪拌機付反応容器を用いて25分間加熱することで吸水剤(1)を得た。また、同様に35分間加熱することで吸水剤(2)を得た。得られた吸水剤(1)、(2)の物性を表1に示した。

【0051】(実施例3、4)…水中で酸性を示す化合物(c)の使用

硫酸アルミニウム・14~18水和物2.5gを50重量%硫酸水溶液2.5gにした以外は実施例1、2と同様に25分間加熱することで吸水剤(3)を得た。また、同様に35分間加熱することで吸水剤(4)を得た。得られた吸水剤(3)、(4)の物性を表1に示した。

【0052】(実施例5、6)…水中で酸性を示す化合物(c)/水酸基を有する化合物(e)の使用

硫酸アルミニウム・14~18水和物2.5gを乳酸2.5gにした以外は実施例1、2と同様に25分間加熱することで吸水剤(5)を得た。また、同様に35分間加熱することで吸水剤(6)を得た。得られた吸水剤(5)、(6)の物性を表1に示した。

【0053】(実施例7、8)…第2の架橋剤(d)/水酸基を有する化合物(e)の使用

参考例1で得られた高吸水性樹脂(A)500gに対して、3-エチル-3-オキセタンメタノール1.5g、イオン交換水16.5g、1,4-ブタンジール1.9g、1,2-プロパンジオール3.0gの混合液からなる表面処理剤を回転式混合機を用いてスプレー混合した後、ジャケット温度を212℃に設定した攪拌機付反応容器を用いて25分間加熱することで吸水剤(7)を得た。また、同様に35分間加熱することで吸水剤(8)を得た。得られた吸水剤(7)、(8)の物性を表1に示した。また、得られた吸水剤(7)、(8)中の未反応の残存オキセタン化合物量(オキセタン化合物の反応率)はそれぞれ80ppm(97%)、40ppm(99%)であった。

【0054】(比較例1)…高吸水性樹脂(A)の物性  
参考例1で得られた高吸水性樹脂(A)を比較吸水剤(1)として、その物性を表1に示した。

【0055】(比較例2、3)…(c)~(d)なし  
実施例1、2において、硫酸アルミニウム・14~18水和物を用いずに処理した。すなわち、参考例1で得られた高吸水性樹脂(A)500gに3-エチル-3-オ

キセタンメタノール 2.0 g、イオン交換水 30.0 g の混合液からなる表面処理剤を回転式混合機を用いてスプレー混合した後、ジャケット温度を 21.2℃ に設定した攪拌機付反応容器を用いて 25 分間加熱することで比較吸水剤 (2) を得た。また、同様に 35 分間加熱する

ことで比較吸水剤 (3) を得た。得られた比較吸水剤 (2)、(3) の物性を表 1 に示した。

【0056】

【表 1】

		吸水剤	加熱		無加圧下吸水 倍率 (g/g)	加圧下吸水倍 率 (g/g)	生理食塩水流 れ誘導性 ( $10^{-7} \times$ $\text{cm}^3 \times \text{s} \times$ $\text{g}^{-1}$ )
			温度 (℃)	時間 (min)			
実施例	1	吸水剤 (1)	21.2	25	3.2	2.2	1.4
	2	吸水剤 (2)	21.2	35	3.1	2.5	3.4
	3	吸水剤 (3)	21.2	25	3.2	2.3	1.6
	4	吸水剤 (4)	21.2	35	3.1	2.5	2.8
	5	吸水剤 (5)	21.2	25	3.1	2.4	1.6
	6	吸水剤 (6)	21.2	35	3.0	2.5	3.4
	7	吸水剤 (7)	21.2	25	3.3	2.5	1.1
	8	吸水剤 (8)	21.2	35	3.1	2.6	3.4
比較例	1	比較吸水剤 (1)	-	-	3.7	8	0
	2	比較吸水剤 (2)	21.2	25	3.3	1.9	3
	3	比較吸水剤 (3)	21.2	35	3.2	2.4	1.7

【0057】実施例 1～4 記載の吸水剤 (1)～(4) は、表面架橋剤で処理していない吸水性樹脂である比較例 1 記載の比較吸水剤 (1) と比べて、加圧下吸水倍率が大きく、無加圧下吸水倍率と加圧下吸水倍率のバランスに優れている。

【0058】また、実施例 1、3、5、7 記載の吸水剤 (1)、(3)、(5)、(7) は、比較例 2 記載の比較吸水剤 (2) と比べて、加熱時間が同じであるにもかかわらず、無加圧下吸水倍率と加圧下吸水倍率、生理食塩水流れ誘導性のバランスに優れている。また、実施例 2、4、6、8 記載の吸水剤 (2)、(4)、(6)、(8) は、比較例 3 記載の比較吸水剤 (3) と比べて、加熱時間が同じであるにもかかわらず、前記と同様に無

加圧下吸水倍率と加圧下吸水倍率、生理食塩水流れ誘導性のバランスに優れている。このように、本発明の吸水剤は、無加圧下吸水倍率と加圧下吸水倍率、生理食塩水流れ誘導性のバランスに優れ、さらに、加熱時間などのエネルギー効率に優れた良好な性能を備えた吸水剤である。

【0059】

【発明の効果】特定の化合物と添加剤を吸水性樹脂の架橋剤として用いることで無加圧下吸水倍率と加圧下吸水倍率のバランスなどの吸収特性に優れ、安全性に優れた吸水剤を低温、短時間で製造する方法を見出すことができた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C003 AA23

4C098 AA09 DD06 DD25 DD27 DD29

4J002 AB041 BE021 BE031 BG011

BH021 DD077 DG047 DH047

EC048 EC058 EG017 EG057

EL028 EL056 EN048 ER008

FD148